АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

20256—23742

*

№ 7 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 20256—23742 **№ 7** 10 апреля 1958 г.

I

(Рефераты 20256—21313)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

20256. **40 лет советской науки. Несмеянов А. Н.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 11, 17—35

Доклад на юбилейной сессии АН СССР. Д. Т.

20257. **Вклад советской науки в изучение люминесценции. Левшин В. Л.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 417—433

Библ. 141 назв. Д. Т.

20258. **Развитие науки о стекле [в СССР] за 40 лет. Полляк В. В.,** Стекло и керамика, 1957, № 11, 28—32

20259. **Очерк развития геохимии в СССР. Виноградов А. П.,** Геохимия, 1957, № 6, 439—442

20260. **Успехи угольной промышленности, черной металлургии и химической промышленности в Советском Союзе. Мёле** (Fortschritte des Bergbaus, Hüttenwesens und der chemischen Industrie in der Sowjetunion. **Möhle Horst**), Chem. Schule, 1957, 4, № 10, 433—446 (нем.)

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

20261. **Фабрика «Свобода» за 40 лет Советской власти. Аратов И. С.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 45—48

Фабрика (г. Москва) вырабатывает туалетное мыло и косметич. товары; основана в 1843 г. Д. Т.

20262. **Нефтеперерабатывающая промышленность [СССР] за сорок лет. Плетнев К.,** Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 9, 3—5

20263. **Маслобойно-жировая промышленность Молдавской ССР к 40-летию Великого Октября. Проскурин И. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 30—32

20264. **Маслобойно-жировая промышленность Украины к 40-й годовщине Октября. Лесюис А. А., Кичигин В. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 18—22

20265. **Хлопкомаслобойная промышленность Узбекистана за 40 лет. Маркман А. Л., Кац Б. А., Курант Б. В.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 26—30

20266. **Горьковский масложировой комбинат за 40 лет Советской власти. Самарин И. Я., Гуревич Г. Л.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 39—44

20267. **Развитие Краснодарского масложиркомбината за годы Советской власти. Мееров Я. С., Скоробогатая Н. Я.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 23—25

20268. **Ленинградский жировой комбинат. Абкина А. Н.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 11, 36—38

Очерк развития комбината на базе маслобойного завода, построенного в 1889 г. Д. Т.

20269. **Производство сахара-рафинада за 40 лет Советской власти. Клейман Б. М.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 11, 17—25

20270. **Теплоэнергетика сахарных заводов за 40 лет Советской власти. Жвирко И. С.,** Сахарная пром-сть, 1957, № 11, 30—35

20271. **Технический прогресс и автоматизация производственных процессов на Ленинградском ликерно-водочном заводе. Азриелович С. С.,** В сб.: Пищевая пром-сть, Л., Сельхозгиз, 1957, 225—237

20272. **Технический прогресс и передовой опыт на ленинградских пищевых предприятиях. Степанов И. А.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 5—7

20273. **Развитие промышленности продовольственных товаров в шестой пятилетке и задачи ленинградских пищевых предприятий по внедрению новой техники. Малченко А. Л.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 8—22

20274. **Технический прогресс и рост производительности труда на ленинградских табачных фабриках. Эбер П. И.,** В сб.: Пищевая пром-сть. Л., Сельхозгиз, 1957, 204—213

20275. **Целлюлозно-бумажная промышленность в шестом пятилетии. Джалилов Х. И.,** Бум. пром-сть, 1957, № 11, 5—10

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

20276. **Некоторые вопросы химии в труде Энгельса «Диалектика природы». Биринбойм С. М.,** В сб.: Некоторые филос. вопр. мед. и естествозн. Киев, Киевск. мед. ин-т, 1957, 145—159

Вопросы атомно-молекулярного строения в-ва; закон кратных отношений; гомологич. ряды в органич. химии; явление изомерии; периодич. закон и его философский смысл; химич. форма движения материи. Д. Т.

20277. **О характере некоторых химических понятий. Попович** (Despre caracterul unor noţiuni din chi-

mie. Popovici Şt.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 3—4, 75—82 (рум.; рез. русск., франц.)

20278. **История развития науки за последнее столетие. XVI. Развитие химии в Японии за сто лет.** Юаса, Сидзэн, 1957, 12, № 11, 72—82 (японск.)

20279. **К пятидесятилетию со дня смерти Д. И. Менделеева. Фигуровский Н. А.** (W pięćdziesięciolecie zgonu D. I. Mendelejewa (1907—1957). Figurowski N. A.), Kwart. historii nauki i techn., 1957, 2, № 3, 451—470 (польск.; рез. русск., англ.)

Перевод доклада. См. РЖХим, 1957, 65403. Д. Т.

20280. **Герти Т. Кори. Янг** (Dr. Gerty T. Cori. (Obituary). Young F. G.), Nature, 1957, 180, № 4595, 1094 (англ.)

Некролог Г. Т. Кори (1896—1957), известной своими исследованиями в области биохимии клетки и углеводного обмена. Лауреат Нобелевской премии по медицине и физиологии 1947 г. См. также РЖХим, 1956, 57121. Д. Т.

20281. **Иван Николаевич Назаров.**— Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 4, 299—300 (арм.)

Некролог. См. также РЖХим, 1958, 9, 10240, 10241.

20282. **Памяти Вальтера Фукса. Террес** (Walter Fuchs zum Gedächtnis. Terres Ernst), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 21—22, 352 (нем.)

Некролог В. Фукса (1891—1957), проф. Высшего технич. училища в Аахене, специалиста и исследователя в области технич. химии (в частности, химии лигнина, химии угля). Д. Т.

20283. **Марк Львович Чепелевецкий. Вольфкович С., Бруцкус Е., Михальчук Б.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1399—1400

К 60-летию со дня рождения проф. М. Л. Чепелевецкого (род 1897) — специалиста и исследователя в области аналит. химии, физ.-хим. анализа и его приложений к хим. технологии (Научный ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам, Московский ин-т тонкой хим. технологии). Д. Т.

20284. **О некоторых отличительных особенностях организации и деятельности Русского химического общества (1868—1917 гг.). Астахов А. И.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 200—207

Библ. 27 назв. Д. Т.

20285. **История научного общества Metropolitan Microchemical Society. Яновский** (History of the Metropolitan Microchemical Society. Yanowski Leo K.), Microchem. J., 1957, 1, № 1, 111—113 (англ.)

Краткие сведения о возникновении об-ва (учреждено в 1935 г. в Нью-Йорке), его структуре и деятельности. Д. Т.

20286. **Экономическая эффективность научно-технических исследований в химической промышленности. Апостолиде, Лупан** (Eficienţa economică a cercetărilor tehnico-ştiinţifice în industria chimică. Apostolide Ana, Lupan St.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 426—435 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Обстоятельный обзор с сопоставлением данных об объеме, о стоимости и ее структуре, о финансировании и экономич. эффекте (ЭЭ) различных видов хим. научно-технич. исследований в ряде стран. Рассматриваются вопросы организации исследований и вопрос об их ЭЭ. Приведены данные об ЭЭ работ Н.-и. ин-та хим. пром-сти (ICECHIM) (Румыния). Библ. 21 назв.

20287. **Современная концепция о подготовке инженеров-химиков. Калиструу, Маринеску** (Concepţia actuală asupra pregătirii inginerului chimist. Calistru C., Marinescu M.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 411—415 (рум.)

Сопоставляются учебные программы хим.-технол. фак-тов Румынии и других стран; обсуждаются вопросы оптимального соотношения объемов различных учебных дисциплин. Г. В.

20288. **Подготовка химиков на химических факультетах университетов и их роль в производстве. Абаби** (Pregătirea chimiştilor în facultăţile de chimie a universităţilor şi rolul lor în producţie. Ababi V.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 416—418 (рум.)

Данные об учебных программах хим. фак-тов ун-тов Румынии. Основная задача выпускников — исследовательская работа в тесной связи с запросами произ-ва. Г. В.

20289. **Практическая подготовка инженеров-химиков в лабораториях и на заводах. Сэвяну** (Pregătirea practică a inginerilor chimişti în laboratoare şi uzine. Săveanu T.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 418-421 (рум.)

Сопоставляются данные о времени, уделяемом лабораторным занятиям в хим. вузах различных стран. Подчеркивается важность роли лабораторий по процессам и аппаратам и обсуждаются некоторые нужды этих лабораторий в Румынии. Приводятся данные о производственной практике студентов хим.-технологич. фак-тов в Румынии. Г. В.

20290. **Проблема послеуниверситетских курсов для высших технических кадров в области химии. Куриевич** (Problema cursurilor post-universitare destinate cadrelor tehnice superioare din sectorul chimic. Curievici I.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 421—425 (рум.)

Подробно рассматриваются методич. и организационные вопросы и тематика курсов. Г. В.

20291. **О связях химических факультетов с окончившими инженерами-химиками. Алекса** (Căile de legătură între facultate şi inginerii chimişti. Alexa Gh.), Rev. chim., 1957, 8, № 6, 425—426 (рум.)

20292. **Порошковая металлургия. Ключников Н. Г.**, Химия в школе, 1957, № 6, 8—14

Статья для школьных преподавателей химии. Д. Т.

20293. **Основы флотационного обогащения минерального сырья. Бесков С. Д.**, Химия в школе, 1957, № 6, 15—19

Статья для школьных преподавателей химии. Д. Т.

20294. **Об умениях и навыках по химии. (Заметки с экзаменов). Зданчук Г. А.**, Химия в школе, 1957, № 6, 60—62

Приводя результаты обследования в 1954/55 уч. году подготовки поступающих на фак-т естествознания Куйбышевского пед. ин-та, автор заключает о неудовлетворительном положении дела и считает, что программа вступительных экзаменов должна выявлять не только знания, но и навыки. Д. Т.

20295. **Использование учебных кинофильмов на уроках химии. Нечаева Л. Н.**, Химия в школе, 1957, № 6, 20—23

Методическая статья. Д. Т.

20296. **Политехническое обучение в процессе преподавания химии. Корнеева В.** (Таълими политехники фанни химия. Корнеева В.), Бюл. Инст. респ. такмили ихтисоси муаллимон, 1957, № 4, 65—72 (тадж.)

Методическая статья. Д. Т.

20297. **Связь преподавания химии с биологией и практикумами по сельскому хозяйству. Гацко Г. Н.**, Химия в школе, 1957, № 6, 53—60

Методическая статья на основе опыта школ Белорусской ССР. Д. Т.

20298. **О связи преподавания химии с сельским хозяйством в школах Болгарии. Пенев Ангел**, Химия в школе, 1957, № 6, 63—68

Методическая статья на основе опыта автора. Д. Т.

20299. **Экспериментальное доказательство того, что кислород тяжелее воздуха. Плетнер Ю. В.**, Химия в школе, 1957, № 6, 52

Описание двух простых и наглядных опытов, основанных на вытеснении воздуха кислородом из сосудов под действием силы тяжести. Д. Т.

20300. **К методике проведения некоторых демонстрационных опытов.** **Ушаков М. В.**, Химия в школе, 1957, № 6, 31—34

Подробная методика проведения в VII классе опыта по диффузии водорода. Д. Т.

20301. **К методике изучения темы «Коррозия металлов и борьба с ней».** **Носкова Т. А.**, Химия в школе, 1957, № 6, 23—31

Обстоятельная методич. статья. Д. Т.

20302. **Приспособления для получения высокотемпературного пламени в горелках.** **Черняк И. А., Паприц А. Г.**, Химия в школе, 1957, № 6, 35—40

Описания и чертежи установок, рекомендуемых для школьного обихода. Д. Т.

20303. **Изготовление насоса для жидкости.** **Малин Н. М.**, Химия в школе, 1957, № 6, 62—63

Описано изготовление из стекла и резины насосов для действующих моделей хим. произ-в. Д. Т.

20304. **Приборы для окисления аммиака и получения аммиачной селитры.** **Гаркунов В. П.**, Химия в школе, 1957, № 6, 40—42

Описание и схемы. Д. Т.

20305. **Прибор для получения синтетической соляной кислоты.** **Можей П. Д.**, Химия в школе, 1957, № 6, 43

Описание и схема прибора, отличающегося отсутствием аспиратора (или водоструйного насоса). Подобно промышленному процессу горение H_2 в Cl_2 происходит в закрытом сосуде, однако при большом избытке Cl_2, вследствие чего вместе с HCl-газом увлекается Cl_2. Д. Т.

20306. **Научить школьников распознавать минеральные удобрения.** **Вышегородский Д. А.**, Химия в школе, 1957, № 6, 44—52

Приведена методика комплексного исследования удобрений (азотные, калийные, фосфорные, сложные и смешанные — всего 17 назв.); список реактивов и указания по их приготовлению; перечень оборудования; список литературы, 14 назв. Работы рекомендуются для старших классов сельской средней щколы (преподавание, кружковые занятия или факультативный практич. курс). Д. Т.

20307. **Из опыта внеклассной работы по химии.** **Прелатова Н. К.**, В сб.: В помощь учителю. Вып. 2. Саранск, Мордовск. кн. изд-во, 1955, 140—151

Описывается опыт работы школьного хим. кружка.

20308. **Химический вечер (на тему «Химия — земледелию»).** **Троицкая Е. Г.**, В сб.: Школа и сельск. х-во. Ростов-на-Дону, Книгоиздат, 1957, 105—116

Из опыта подготовки и проведения вечера. Д. Т.

20309. **Возможность использования естественных индикаторов.** **Стэфкин Ф. С., Виноградова Н. П.**, В сб.: В помощь учителю. Вып. 2. Саранск. Мордовск. кн. изд-во, 1955, 115—120

Для лучшего усвоения темы «Основания, к-ты, соли» рекомендуется проводить в хим. кружке занятия по изготовлению индикаторов из растительных материалов. Приведена рецептура изготовления и характеристика 26 растительных экстрактов. Д. Т.

20310. **Производственные экскурсии по химии.** **Табидзе С., Ратиани Д.**, Коммунистури агзрдисатвис, 1957, № 10, 96 (груз.)

20311. **Опыт проведения экскурсий по химии.** **Беляева В. И.**, В сб.: В помощь учителю. Вып. 2. Саранск, Мордовск. кн. изд-во, 1955, 131—139

Из опыта проведения экскурсий на кирпичный и маслобойный заводы. Д. Т.

20312. **Экскурсии по химии на местные производства.** **Голикова З. Ф.**, В сб.: В помощь учителю. Вып. 2. Саранск, Мордовск. кн. изд-во, 1955, 121—130

Описывается опыт проведения экскурсий на строительство, в молочный цех консервного комбината, на завод электроприборов. Д. Т.

20313. **Экскурсии по химии в X классе.** **Гарелик А. И.**, В сб.: Политехн. обучение в школе. Ростов-на-Дону, Книгоиздат, 1957, 106—110

Экскурсия на металлургич. завод. Д. Т.

20314. **Детализированный биологический код для целей хранения, поисков и корреляции химико-биологических данных.** **Вуд** (A detailed biology code for storing, retrieving, and correlating chemical-biological data. **Wood G. Congdon**), Amer. Docum., 1957, 8, № 3, 168—180 (англ.)

Принципы кода, применяемого Хим.-биологич. центром по координации в США (Chemical-Biological Coordination Center, National Academy of Sciences — National Research Council, Washington), для записи на перфокарты биологич. и биохим. данных о действии хим. соединений на живые организмы.

См. также: К 40-летию Октября, обзоры: радиохимия 20547, 20548; геохимия 20918, 20919; анал. химия 21079—21081, 21089, 21098, 21105, 21107, 21108, 21117, 21119, 21167; масл.-жир. пром-сть 22853; иск. кожа 23644. Опред. понятия компл. соед. 20904. Классификация: угли 22619, 22620, 22669. Номенклатура: орг. соед. 21337; поверхн.-акт. в-ва 22912. Терминология: сах. произ-во 22942. Институты: душ. в-ва 22563; нефтепереаб. и нефтехимия 22689. Конференции: анал. химия 21129; гербициды 22547. Учебная лит-ра: анал. химия 21211; охрана труда 21953; хим. технология древесины 22837, 22838. Справочник: физ. химия 20664. Стандартизация: нефтепродукты 22687. Примен. сч.-реш. устройств 20336, 21752

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

20315. **Прикладная химия. Ежеквартальный журнал, посвященный вопросам химической технологии и аппаратуры.** (Chemia stosowana. Kwartalnik poświecony zagadnieniom technologii i inżynierii chemicznej. Polska akad. nauk, Wrocław, PWN (польск.)

Издается Польской АН. Выходит с 1957 г. в г. Вроцлаве. Подписная плата 60 зл. за год. (Сокращенное название в РЖ — Chem. stosow.). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

20316. **Процесс ортогонализации и локализации функций Ванье.** **Карлсон, Келлер** (Orthogonalization procedures and the localization of Wannier Functions. **Carlson B. C., Keller Joseph M.**), Phys. Rev., 1957, 105, № 1, 102—103 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 25010.

20317. **Обобщенная система единиц.** **Вилья-и-Вилья** (Sistema de unidades acordes. **Villa y Villa Alfredo**), Ciencias, 1957, 22, № 3, 471—482 (исп.)

20318. **Методы ядерной физики в химии. Люшер** (Kernphysikalische Methoden in der Chemie. Lüscher E.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 395—398 (нем.)

20319. **К вопросу об определении рентгена в «Рекомендациях Международной комиссии по радиологическим единицам 1953 г.». Ардашников С. Н., Четвериков Н. С.**, Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 238—244

Подвергаются разбору и критике противоречия, встречающиеся в определениях «рентгена» — единицы рентгеновского и γ-излучения. Приведены требования, которым должно отвечать определение основной единицы измерения ионизирующих излучений рентгена и его эквивалентов. Из резюме авторов

20320 К. **Физическая химия. Молуин-Хьюз** (Physical chemistry. Moelwyn-Hughes Emyr Alun. London, Pergamon Press, 1957, Vii, 1295 pp., ill., 70 sh.) (англ.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

20321. **Исправленная полуэмпирическая формула для атомных масс. Камерон** (A revised semiempirical atomic mass formula. Cameron A. G. W.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 9, 1021—1032 (англ.)

Найдена исправленная полуэмпирич. ф-ла Вейцзекера *А*. Ф-ла приведена в соответствие с экспериментами по рассеянию электронов на ядрах, позволившими найти уточненный радиус ядра $r_0 \approx 1{,}08 \cdot 10^{-13}$ *см*. Согласно этим экспериментам расстояние от центра ядра до точки, в которой плотность заряда уменьшается вдвое, пропорционально $A^{1/3}$, причем выполняется ф-ла: $R = 1{,}112\ A^{1/3} \cdot [1 - 0{,}62025/A^{2/3}] \cdot 10^{-3}$ *см*. Исправленная ф-ла Вейцзекера имеет вид: $M - A = 8{,}367A - 0{,}783Z + E_V + E_S + E_C + E\,(\text{exp.}) + S\,(Z, N) + P(Z, N)$; где E_V, E_S, E_C и E (exp.)—энергии объема, поверхности, кулоновские энергии и кулоновские обменные энергии соответственно, а $S\,(Z,N)$ и $P\,(Z,N)$ учитывают поправки на оболочечную структуру и парную энергию. Ф-ла дает хорошее согласие с экспериментом. Г. Соколик

20322. **Силы, зависящие от скорости, и строение ядра. I. Центральные силы. Мошинский** (Velocity-dependent forces and nuclear structure. I. Central forces. Moshinsky Marcos), Phys. Rev., 1957, 106, № 1, 117—123 (англ.)

Развит метод, позволяющий сделать заключение о зависимости от скорости и других чертах взаимодействия двух нуклонов исходя из порядка уровней в оболочечной теории ядра (в предположении, что силы взаимодействия между нуклонами внутри ядра такие же, как и между свободными нуклонами). Рассматриваются центральные силы, зависящие от скорости и не зависящие от спина, которые добавляются к обычным силам, не зависящим от скорости. Автор ограничивается потенциалом взаимодействия вида $\mathbf{p}V(r)\mathbf{p}$, где $V(r) = M_0^{-1}\exp(-r^2/\beta^2)$. Для большого радиуса потенциал совпадает с потенциалом отталкивающих сил Майорана. Из сравнения полученного порядка ур-ний с эксперим. данными выведены ограничения, накладываемые на величину и радиус действия сил, зависящих от скорости. С. Филиппов

20323. **Некоторые случаи весьма малых времен жизни нижних уровней ядер. Берловин Э. Е., Дунникин Г. В.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 2, 223—226 (рез. англ.)

Методом задержанных совпадений исследуются времена жизни короткоживущих возбужденных состояний ядер. Для нижних уровней Ti^{46} и Mo^{95} $T_{1/2}$ оказались меньшими, чем 10^{-10} сек. Эксперим. $T_{1/2}$ для возбужденного состояния оказался равным $(2{,}9 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-10}$ сек. Приводятся результаты сравнения парц. $T_{1/2}$ для $M1$ и $E2$ переходов с ф-лами одночастичной модели. Резюме авторов

20324. **Самопоглощение и рассеяние фотонов на C^{12} в состоянии с *E* 15,1 *Мэв*. Хейуорд, Фуллер** (Photon self-absorption and scattering by the 15.1-Mev level in C^{12}. Hayward Evans, Fuller E. G.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 991—995 (англ.)

Для возбуждения уровня ядра C^{12} с *E* 15,1 *Мэв* использовалось тормозное излучение из бетатрона. На основании полученного сечения рассеянных γ-квантов найдены радиационная ширина перехода на основное состояние C^{12} и полная ширина уровня, равные $54 \pm 9{,}3$ и 79 ± 16 *эв* соответственно. Ф. Тихомиров

20325. **Аннигиляция протон-антипротон. Баркас, Бердж, Чапп, Экспонг, Гольдхабер, Гольдхабер, Хекман, Перкинс, Сандуэйсс, Сегре, Смит, Сторк, Россюм, Амальди, Барони, Кастаньоли, Францинетти, Манфредини** (Antiproton-nucleon annihilation process (antiproton collaboration experiment). Barkas W. H., Birge R. W., Chupp W. W., Ekspong A. G., Goldhaber G., Goldhaber S., Heckman H. H., Perkins D. H., Sandweiss J., Segrè E., Smith F. M., Stork D. H., Rossum L. van, Amaldi E., Baroni G., Castagnoli C., Franzinetti C., Manfredini A.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 1037—1058 (англ.)

Найдено 315 звезд, соответствующих аннигиляции антипротон — нуклон. Из данных по взаимодействию в полете получено среднее сечение взаимодействия антипротона с различными ядрами $\sigma_{\bar{p}}/\sigma_0 = 2{,}9 \pm 0{,}7$, причем $R_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}\ A^{1/3}$ *см*. Показано, что в продуктах распада наибольшую фракцию составляют π-мезоны. Производились поиски *K*-мезонов (с $m = 966$ масс. ед.) в продуктах аннигиляции. Правила отбора по «странному» числу, с помощью которого оказывается возможным объяснить стабильность новых частиц, допускают либо одновременно порождение K и $\bar{K}$, либо K и Y (гиперон). При анализе звезд был найден ряд рождений K и $\bar{K}$. Ряд случаев может быть истолкован как рождение одиночного заряженного *K*-мезона, что противоречит современной классификации элементарных частиц. Результаты обсуждаются в терминах статистич. моделей порождения элементарных частиц. Г. Соколик

20326. **Механизм реакции $O^{16}(\gamma, 4\alpha)$. Чуец-Добовишек** (The mechanism of the reaction $^{16}O(\gamma, 4\alpha)$. Cujec-Dobovišek B.), Repts. «J. Stefan» Inst, 1956, 3, 61—77 (англ.)

Фотоядерные р-ции $O^{16}(\gamma, 4\alpha)$ исследовались методом ядерных эмульсий. При энергии γ-лучей менее 24 *Мэв* р-ция в 50% случаев идет с образованием вначале возбужденных состояний ядра C^{12} с энергией 9,6 или 10,8 *Мэв*, а затем с образованием основного состояния Be^8. При *E* γ-лучей > 24 *Мэв* от 80% до 90% р-ций идет с образованием возбужденных состояний ядра C^{12} с *E* 16,1 *Мэв* и ядра Be^8 с *E* 3 *Мэв*, что может быть интерпретировано в терминах правил отбора по изотопич. спину. О. Брил

20327. **Взаимодействие протонов космических лучей с энергией около 10^{10} *эв* с ядрами свинца. Ба**

радзей Л. Т., Рубцов В. И., Смородин Ю. А., Соловьев М. В., Толкачев Б. В., Тулинова З. И., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 685—688

Проведено исследование взаимодействий протонов космич. лучей при помощи ионизационной камеры. Показано, что протон с E 10 *Бэв* при взаимодействии с Pb теряет от $^2/_3$ до $^1/_2$ энергии. π-Мезоны уносят $\sim ^1/_3$ энергии протона. Г. Соколик

20328. **Неупругое рассеяние протонов и реакции (p, d) в тяжелых элементах. Коэн, Моско** (Inelastic proton scattering and (p, d) reactions in heavy elements. Cohen Bernard L., Mosko Sigmund W.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 995—1000 (англ.)

При помощи люминесцентного счетчика и 20-канального амплитудного анализатора исследовался спектр неупруго-рассеянных протонов и дейтронов (p, d)-р-ции при взаимодействии протонов с E 23 *Мэв* с тяжелыми ядрами $(Z > 40)$. Для всех изученных элементов наблюдается одна группа протонов с $E_p - E_{p'} = 2{,}5$ *Мэв*. Спектр протонов и дейтронов нельзя объяснить на основе представлений оболочечной модели и коллективного движения. Авторы полагают, что аномальный характер спектра обусловлен некоторыми общими свойствами ядер, напр. ядерным потенциалом. Ф. Т.

20329. **К вопросу о связанных состояниях позитрония. Тарасов Ю. А.**, Ж. эксперим и теор. физики, 1957, 33, № 3, 706—709 (рез. англ.)

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 21120. Раздел *Изотопы*, **рефераты:** 21117—21119, 21121, 21269, 21270

АТОМ

Редактор *И. М. Яшин*

20330. **Относительно энергии статистического атома, в котором электроны сгруппированы по главному квантовому числу. Гомбаш, Ладаньи** (Über die Energie des statistischen Atoms, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind. Gombás P., Ladányi K.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 2, 263—266 (нем.; рез. русск.)

Ранее разработанная статистич. модель атома (РЖХим, 1956, 70872) применяется для расчета полной энергии электронной оболочки Ne, Ar, Kr, Xe. При расчет энергии учитывается взаимодействие электронов определенной оболочки (главное квантовое число n) с электронами внутренних и внешних оболочек. Расчет проводится прямым вариационным методом. В функционале энергии не учитывается лишь энергия обменного взаимодействия электронов. Пробные функции распределения электронов $\rho_n(r)$ взяты в форме $\rho_n(r) = A_n r^{2(n-1)} \exp(-\lambda_n r)$, где λ_n — вариационные параметры. Результаты расчета полной энергии оболочек Ne, Ar, Kr, Xe хорошо совпадают с полуэмпирич. данными, полученными ранее (Slater J. C., Phys. Rev., 1930, 36, 57). Д. Гречухин

20331. **Вычисление электронной плотности иона Hg^{2+} на основе усовершенствованной статистической модели. Гомбаш, Ладаньи** (Berechnung der Elektronendichte des Hg++-Ions auf Grund eines erweiterten statistischen Modells. Gombás P., Ladányi K.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 2, 255—261 (нем.; рез. русск.)

Разработанный ранее метод расчета электронной плотности атомов $\rho(r)$ (РЖХим, 1956, 70872) используется в конкретном случае иона Hg^{2+}. Электроны оболочки Hg^{2+} группируются по главному квантовому числу n, причем все электроны оболочки с определенным n рассматриваются как эквивалентные и полагается, что плотность $\rho_n(r)$ не зависит от значений орбитального квантового числа l. Для оболочек с квантовыми числами $1 \leqslant n \leqslant 3$ зависимость $\rho_n(r)$ находится прямым вариационным путем; полная энергия атома минимизируется по параметрам λ_n пробных распределений $\rho_n(r)$, взятых в форме $\rho_n(r) = A_n(r)^{2(n-1)} \exp(-2\lambda_n r)$. Отмечается, что для электронов оболочек $n \geqslant 4$ этот метод дает результаты, существенно отличающиеся от данных численного расчета методом самосогласованного поля Хартри. При определении $\rho_n(r)$ при $n \geqslant 4$ авторы исходят из дифференциального ур-ния для $\sqrt{\rho_n(r)} = \psi_n$, эквивалентного вариационному принципу. Для ρ_4 и ρ_5 соответствующие дифференциальные ур-ния решаются численно, причем при вычислении энергии взаимодействия электронов с оболочками $1 \leqslant n \leqslant 3$ используются предварительно полученные распределения $\rho_n(r)$. Энергией обменного взаимодействия всюду пренебрегается. Принцип Паули учитывается путем введения эффективного потенциала. Полученная на основе статистич. модели полная плотность электронов хорошо согласуется с распределением, найденным методом Хартри. Д. Гречухин

20332. **К вычислению энергии атома гелия. Гомбаш** (Zur Berechnung der Energie des He-Atoms. Combás P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, 7, № 2, 273—275 (нем.)

Вариационным методом находится значение энергии связи гелия в основном состоянии. Пробная волновая функция атома взята в форме: $\psi = \psi_0(r_1)\psi_0(r_2)$, $\psi_0(r) = A\exp[-(\lambda r)^s]$, где λ и s — вариационные параметры. Эффект корреляции электронов не учитывается. Минимум энергии $E_0 = -2{,}859\ (e^2/a_0)$ (a_0 — радиус Бора) достигается при значении параметров: $\lambda = 2{,}09207$; $s = {}^6/_7$. Д. Гречухин

20333. **Столкновения между возбужденными атомами кадмия и атомами цезия. Фридрих, Зейверт** (Stöße zwischen angeregten Cadmium-Atomen und Caesium-Atomen. Friedrich H., Seiwert R.), Ann. Physik, 1957, **20**, № 1—6, 215—229 (нем.)

Исследовалась сенсибилизированная флуоресценция смеси паров Cd и Cs, возбуждаемая интеркомбинационной линией Cd $\lambda = 3261{,}05$ А. Были произведены измерения относительной интенсивности спектральных линий: главной серии, 1-й и 2-й побочных серий и Бергмановской серии Cs. Далее определялись относительные потоки квантов соответствующих линий. С помощью последних определялась зависимость поперечных сечений ударов II рода между атомами Cd и Cs от разности энергии возбуждения ΔE соударяющихся партнеров. В согласии с правилом Франка, наблюдалось увеличение поперечных сечений для столкновений с уменьшением ΔE. Полученные кривые имеют явно выраженную асимметрию. При значениях $\Delta E > 0$ кривая спадает круче, чем при $\Delta E < 0$. Сечения, соответствующие переходам на дублетные уровни, пропорциональны статистич. весам данных уровней. Сечения, соответствующие переходам на F-уровни, существенно меньше, чем для переходов на D-уровни. Полученные результаты качественно интерпретируются на основе принципа детального микроравновесия (Morse P. M., Stueckelberg E. C. G., Ann. Physik, 1931, 9, 579). Второй максимум при 3,7338 *эв* (Cd 5^3P_0) на кривых, выражающих зависимость квантового потока от энергии исходного

состояния, указывает на наличие переходов в метастабильные состояния при ударах возбужденными и нейтральными атомами Cd. К. Вульфсон

20334. Анализ спектра поглощения хлорида празеодима. Джадд (An analysis of the absorption spectrum of praseodymium chloride. Judd B. R.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A241**, № 1226, 414—422 (англ.)

Дается теоретич. анализ спектра поглощения кристаллич. $PrCl_3$. Для свободного иона Pr^{3+} рассчитанные с помощью водородоподобных 4 f-функций термы электронной конфигурации 4 f^2 (в приближении связи Ресселя — Саундерса) хорошо совпадают с экспериментом. Эксперим. ненаблюдаемость состояния ^1I объясняется исключительно малой вероятностью перехода $^3H_4 - {}^1I_6$. Произведенный расчет тонкой структуры терма ^3F показывает, что уровень, лежащий непосредственно над уровнем $^3F_3$, есть $^3F_4$. Учет отклонений от схемы Ресселя — Саундерса оказывается существенным при теоретич. расчете расщепления возбужденных уровней иона Pr^{3+} в кристалле $PrCl_3$ (возмущающее электрич. поле, действующее в кристалле на 4 f-электроны иона Pr^{3+}, учитывается по методу Эллиотта и др.). Результаты теории для уровней $^3H_4$, $^1G_4$, $^3F_3$, $^3P_2$ и $^3P_1$ удовлетворительно согласуются с экспериментом. В случае уровня $^1D_2$ теория значительно расходится с опытом. По мнению автора, это обусловлено взаимодействием конфигураций (состояние $^1D_2$ нельзя считать «чистым» 4 f^2-состоянием). Т. Ребане

20335. Абсолютные значения сил осцилляторов для линий хрома, марганца и меди. Островский Ю. И., Пенкин Н. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 3, 193—201

Методом крюков Рождественского измерены абс. значения чисел f для резонансных линий Cr, Mn и Cu и относительные значения чисел f для ряда других спектральных линий этих элементов. Используя данные предыдущих работ, авторы выразили в абс. мере значения чисел f для резонансных линий Cr, Mn и Cu Конц-ия атомов определялась по ф-лам, дающим зависимость давления насыщ. паров от т-ры. Ф-лы для упругости проверялись по измерению зависимости Nf от т-ры. При измерении давления насыщ. паров Cr в 2 раза, Mn в 22 раза и Cu в 5 раз значения чисел f оставались постоянными (в пределах ошибок). Произведено сравнение результатов с данными других авторов. Н. Яшин

20336. Постоянные формулы Гартмана и поправочная кривая, полученные на вычислительной машине IBM. Кёлер, Оденкранц (Constants of the Hartman formula and the correction curve by IBM calculation. Koehler W. F., Odencrantz F. Kirk), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 9, 862—863 (англ.)

Сообщается, что на основе ф-лы Гартмана для вычисления длин волн спектральных линий и аналитич. выражения для поправочной кривой к ф-ле Гартмана составлена программа для вычислительной машины IBM 701. Для иллюстрации программы приведена таблица входных и выходных данных. Н. Яшин

20337. Возбуждение света в водороде и гелии при столкновении с ионами водорода. Дитерик (Excitation of light in hydrogen and helium by hydrogen ions. Dieterich Ernest J.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 632—633 (англ.)

Наблюдался свет, возбуждаемый протонами или ионами H_2^+ с кинетич. энергией 2000 *эв* при столкновениях с H_2, а также атомами He. Определены относительные поперечные сечения для возбуждения линии H_α серии Бальмера. Н. Яшин

20338. g_J-Фактор метастабильного $^3P_2$-состояния атома ксенона. Фридбург, Кёйпер (Der g_J-Faktor des Xenon-Atoms in metastabilen $^3P_2$-Zustand. Friedburg Helmut, Kuiper Hajo), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 487 (нем.)

Методом резонанса в атомном пучке (поле ~ 69 *гс*) измерено отношение g-фактора метастабильного $^3P_2$-состояния четного изотопа ксенона к g-фактору метастабильного $^3S_1$-состояния He^4, $g_J(Xe)/g_J(He) = 0{,}749610 \pm \pm 0{,}000045$. Поскольку $g_J(He) = 2{,}002234 \pm 0{,}000040$, то $g_J(Xe) = 1{,}5009 \pm 0{,}0001$. Н. Яшин

20339. О квадрупольном моменте Mn^{55}. Нёльдеке, Ротман (Über das Kernquadrupolmoment des Mn^{55}. Nöldeke Gerhard, Rottmann Hans), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 17, 464 (нем.)

На основе оптич. измерений сверхтонкой структуры линий марганца λλ5432, 5394, 4033, 4031 и 2798 A произведена оценка без поправки Штернхаймера квадрупольного момента ядра Mn^{55}, $Q = (0{,}3 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-24}$ *см*^{2}. Н. Яшин

20340. Сверхтонкая структура метастабильного уровня $p^5\,{}^2P_{1/2}$ J^{127}. Онака (Hyperfine splitting in the $p^5\,{}^2P_{1/2}$ metastable state of I^{127}. Onaka Ryumyo), Phys. Rev., 1957, **106**, № 6, 1178 (англ.)

Измерено сверхтонкое расщепление метастабильного уровня $p^5\,{}^2P_{1/2}$ в J^{127} по двум линиям 2062 и 1876 A, оканчивающимся на этом уровне. Спектральным прибором служил вакуумный спектрограф с эшелетом, термостатированный до ±0,1°. После введения поправки на структуру верхних уровней среднее расщепление исследуемого уровня, измеренное по двум линиям, составило 0,670 *см*$^{-1}$. Л. Вайнштейн

20341. Сверхтонкая структура спектральных линий гольмия. Белянин В. Б., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 322—327

В области 3400—6500 A измерена сверхтонкая структура 70 линий Ho^{165}. На 32 линиях обнаружена 8-компонентная структура. Наблюденная структура объясняется расщеплением обоих уровней, между которыми совершается переход. Сделаны некоторые выводы о характере эмиссионного спектра Ho. Н. Яшин

См. также: Столкновения 20359

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

20342. Новое решение волнового уравнения для иона H⁻. Грей, Притчард (A new solution of the wave equation for H⁻. Gray B. F., Pritchard H. O.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3578—3581 (англ.)

Волновые ур-ния, описывающие относительное движение электронов и протона в ионе H^- (случай A) и относительное движение протонов и электрона в ионе H_2^+ (случай B), переходят друг в друга, если поменять местами массу протона M и массу электрона m. Аналогичная связь существует между точными волновыми функциями и собственными значениями систем A и B. В частности, преобразование $m \leftrightarrow M$ должно переводить энергию диссоциации молекулы H_2^+ в потенциал ионизации иона H^-. На основании этого производится приближенный расчет энергии иона H^-, основанный на использовании результатов, полученных для основного электронного состояния иона H_2^+ (РЖХим, 1955, 33804). При преобразовании $m \leftrightarrow M$ потенциальная кривая, определяющая в случае B колебания протонов в поле быстро движущегося электрона, переходит в кривую, определяющую в случае A взаимные колебания электронов в поле быстро

движущегося протона. С целью упрощения математич. стороны задачи указанная потенциальная кривая (см. ссылку выше) аппроксимируется потенциалом Морзе. Параметры последнего (после преобразования $m \leftrightarrow M$) имеют численные значения, показывающие, что в рассматриваемом приближении отсутствуют стационарные колебательные состояния электронов в поле быстро движущегося протона. Для объяснения существования отрицательного иона H^- принимается во внимание поправка к потенциальной кривой, учитывающая адиабатич. связь между движением электронов и протона (РЖХим, 1957, 70861) и приводящая к значительному изменению параметров потенциала Морзе, определяющего взаимные колебания электронов в ионе H^-. Исправленный потенциал Морзе имеет один стационарный уровень, соответствующий полной энергии иона H^-, равной (в ридбергах) $E = (-1{,}044 \pm 0{,}012)$. Для сравнения приводится наилучший результат вариационных расчетов $E = -1{,}0554$. Разработанный метод расчета авторы намерены применить к атому He, исходя из рассмотрения фиктивной системы, состоящей из двух протонов и «электрона» с удвоенным зарядом. Новое решение задачи иона H^- еще раз свидетельствует о том, что отдельные члены в выражении полной энергии системы носят чисто условный характер, зависящий от способа рассмотрения; физ. смысл имеет только полная энергия системы. Т. Ребане

20343. **Молекулярные орбиты для основного состояния молекулы H_2. Гаррис** (Molecular orbitals for the ground state of the H_2 molecule. Harris Frank E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 812—813 (англ.)

Рассчитана энергия ${}^1\Sigma g+$ состояния H_2 при межъядерном расстоянии 0,793 A с одноэлектронными волновыми функциями вида $\chi = \exp(-\delta\xi - \alpha\eta)\xi^n\eta^m \times \exp(i\nu\varphi)[\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]$ где ξ, η, φ — эллиптич. координаты, δ, α, n, m, ν — вариационные параметры, причем три последних — целые. Двухэлектронная МО строилась из χ путем соответствующей симметризации. Все интегралы вычислялись на счетной машине. При учете взаимодействия двух конфигураций получено лучшее значение энергии связи 4,44 *эв*. Эксперим. значение энергии связи 4,72 *эв* (при $R = 0{,}743$ A) было получено Джемсом и Кулиджем только при введении в волновую функцию расстояния между электронами. Е. Никитин

20344. Взаимодействие **конфигураций в основном состоянии молекулы водорода. Рахман** (Configuration interaction in ground state of H_2 molecule. Rahman A.), Physica, 1957, **23**, № 1, 31—36 (англ.)

Рассчитана энергия основного состояния молекулы водорода с использованием, для построения волновой функции, двухцентровых одноэлектронных молекулярных орбиталей, подобных волновым функциям для иона H_2^+. Метод расчета подобен методу, использующему произведение одноэлектронных водородоподобных конфигураций для образования волновой функции атома гелия. Показано, что удовлетворительный результат получается для межъядерного расстояния, близкого к равновесному. В работе учитывались конфигурации $(1s\sigma)^2$, $(2p\sigma)^2$ и $(2p\pi)^2$. Рассчитанные значения энергии хорошо согласуются с результатами Джеймса и Кулиджа (James H. M., Coolidge A. S., J. Chem. Phys., 1933, 1, 825). С. Еркович

20345. **Изучение порфиринов методом молекулярных орбит. Сили** (Molecular orbital study of the porphyrins. Seely Gilbert R.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 125—133 (англ.)

Методом ЛКАО—МО без учета антисимметрии и взаимодействия конфигураций рассчитаны энергетич. уровни двукратнозаряженных анионов порфиринов: порфина (симм. D_{4h}) (I), дигидропорфина (симм. C_s)(II), тетрагидропорфинов (симм. D_{2h}) (III), (симм. C_s) (IV), гексагидропорфина (симм. C_s) (V) и октагидропорфина (симм. D_{4h}). Сопряженная система состоит из π- и четырех p_z-электронов атомов C и N и двух добавочных электронов. Кулоновские интегралы атомов C α_C, как и резонансные интегралы β всех связей, принимались равными. Кулоновский интеграл атома N был увеличен на величину β. Вековые ур-ния были решены при помощи разложения соответствующих детерминантов по полиномам Чебышева с последующим численным расчетом корней. Рассчитанные энергии переходов I — V сравнены с экспериментально полученными спектрами порфириновых комплексов Zn. При этом предполагалось, что вследствие стерич. препятствий плоскости фенильных колец и четырехпиррольной системы не совпадают, и поэтому добавочным сопряжением можно пренебречь. Величина β подбиралась так, чтобы два первых вычисленных перехода в спектре I наилучшим образом соответствовали опытным данным. Сравнение опытных спектров I — V с вычисленными без учета перекрывания АО спектрами обнаруживает удовлетворительное совпадение частот перехода (отклонения порядка 1000—2000 $см^{-1}$). Если при расчете учесть перекрывание АО, то совпадение становится гораздо хуже, и в одном случае нарушается порядок уровней. Е. Никитин

20346. **Расчет аллил-радикала методом полулокализованных орбит. Хигути** (Semilocalized bond orbital treatment of the allyl radical. Higuchi Jiro), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 825—826 (англ.)

Волновые функции трех структур строились из АО одного из атомов C и двух полулокализованных орбит других атомов. Параметр локализации λ варьировался. Рассчитанные энергии состояний ${}^2A_2$ и ${}^2B_1$ равны —28,03 и —26,05 *эв* соответственно. Расчет методом валентных схем с учетом ионных структур дает —28,94 и —26,48 *эв*. Отмечается, что лучшее значение λ для аллил-радикала очень близко к величине λ молекулы этилена. Е. Никитин

20347. **Электронная структура аммиака. Дункан** (Electronic structure of ammonia. Duncan A. B. F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 423—429 (англ.)

Производится расчет основного электронного состояния молекулы NH_3 по методу самосогласованных МО (в одноконфигурационном приближении). Рассматриваются все 10 электронов молекулы. МО строятся по методу последовательных приближений в виде линейных комбинаций слейтеровских $1s$-, $2s$-, $2p_z$-, $2p_x$- и $2p_y$ - орбит атома N и $1s$-орбит атомов H. Учитываются все интегралы в выражении полной энергии. Вычисленная полная энергия молекулы равна —56,0960 ат. ед., что составляет 99,2% от эксперим. значения (—56,5645 ат. ед.). Полученная с помощью слейтеровских атомных функций энергия разъединенных атомов равна —55,765 ат. ед., эксперим. —56,109 ат. ед. Вычисленная энергия диссоциации $D_e = 0{,}3308$ ат. ед. составляет 72% от наблюденного значения. Вычисленное значение D_e, найденное как малая разность двух больших приближенных величин, весьма неточно и с учетом погрешностей расчета составляет от 49 до 96% эксперим. значения D_e. Вычисленное значение дипольного момента молекулы (1,486 *D*) хорошо согласуется с экспериментальным (1,46 *D*). Исследуются особенности распределения электронов в NH_3, для чего найденные в работе самосогласованные МО преобразованы в эквивалентные МО. Эквивалентные орбиты связей N—H направлены не точно вдоль линий, соединяющих ядра N и H, и эти орбиты не являются целиком локализованными,

а охватывают в некоторой мере все 4 ядра. Различные свойства этих эквивалентных орбит сопоставляются со свойствами эквивалентных орбит молекулы NH_3, найденных ранее (РЖХим, 1955, 51233). Вычисленные энергии высших занятых самосогласованных МО —9,94 и —16,20 *эв* хорошо согласуются с эксперим. данными о двух первых потенциалах ионизации молекулы NH_3. Т. Ребане

20348. Возбужденные энергии бензола. Колос (Excitation energies of benzene. Kolos Wlodzimierz), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 592 (англ.)

Для расчета возбужденных энергий бензола используется метод предыдущей статьи (РЖХим, 1958, 13464). Антисимметризованные волновые функции для шести π-электронов строятся из двухэлектронных волновых функций для пар электронов с противоположными спинами $\psi_{kl} = N_{kl} \{\Phi_k (r_i)\, \Phi_l (r_j) + \Phi_k (r_j)\, \Phi_l (r_i)\}\, r_{ij}$ и обычных одноэлектронных МО для двух электронов с параллельными спинами (в триплетном состоянии). Результаты вычислений показывают, что данный метод дает лучшее совпадение с эмпирич. данными, чем метод антисимметризованных МО с учетом взаимодействия конфигураций. А. Чистяков

20349. Об ультрафиолетовых спектрах поглощения комплексных ионов с π-электронными системами в качестве лигандов. I. Комплексы с α,α'-дипиридилом и *о*-фенантролином. Шлефер (Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. I. Komplexe mit α,α'-Dipyridyl und *o*-Phenanthrolin. Schläfer Hans Ludwig), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 8, № 5-6, 373—386 (нем.)

В первом приближении теории возмущений вычислено смещение π-электронных уровней дипиридила в комплексе $M(C_{10}H_{10}N_2)^{2+}$ под влиянием электростатич. поля иона металла. Волновые функции и энергии молекулы дипиридила вычислялись в соответствии с металлич. моделью. При значениях параметров l (радиус пиридинового кольца) 1,4 А и b (расстояние от иона металла до центра связи между кольцами), 3 А вычисленные сдвиги равны +1864 $см^{-1}$ и +1630 $см^{-1}$ для переходов, соответствующих полосам 2800А и 2330А пиридина. Эксперим. сдвиги +2300 $см^{-1}$ и +2000 $см^{-1}$. Третья полоса пиридина, лежащая в шумановской области, должна, по расчетам, смещаться в сторону коротких волн на 1160 $см^{-1}$. Обсуждаются комплексы металл — фенантролин и металл — (дипиридил)$_3$. Автор считает, что в том случае, если сдвиг в спектре обусловлен в основном изменением уровней окружающих ион молекул с π-электронами, он не связан с магнитными свойствами ионов. Е. Никитин

20350. Энергии решеток некоторых окислов и сродство кислорода к двум электронам. Моррис (The lattice energies of some oxides and the affinity of oxygen for two electrons. Morris D. F. C.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1228, 116—121 (англ.)

Рассматривая кристаллич. решетки Na_2O, K_2O, Rb_2O и BaO как решетки ионного типа с ван-дер-ваальсовским потенциалом, автор рассчитал их энергии $U_0 = U_E - U_R + U_W - U_Z$ при 0° К. Здесь кулоновская энергия $U_E = z^2e^2NA/r_0$ (z — наибольший общий делитель валентностей ионов, e — заряд электрона, N — число Авогадро, A — постоянная Маделунга, r_0 — наименьшее равновесное расстояние между ионами противоположного знака в стабильной кристаллич. решетке); энергия отталкивания $U_R = bN \{nc_{+-}\exp[(r_+ + r_- - r_0)/\rho] + 1/2\ n'c_{++}\exp[(2r_+ - k_1r_0)/\rho] + 1/2n''c_{--}\exp[(2r_- - k_2r_0)/\rho]\}$, ($b$ — постоянная отталкивания, c_{+-}, c_{++} и c_{--} — факторы, введенные Паулингом (Pauling L., Z. Kristallogr., 1928, 67, 377) для учета зависимости отталкивания ионов от их зарядов, r_+ и r_- — ионные радиусы, n — число ближайших ионов противоположного знака, n' и n'' — числа ближайших ионов того же знака около катиона и аниона, ρ — постоянная, находимая из сжимаемости); энергия ван-дер-ваальсовского притяжения $U_W = N(C/r^6 + D/r^8)$ (C и D — постоянные, учитывающие притяжение диполь — диполь и квадруполь — диполь); нулевая энергия $U_Z = (9/8)\,N\bar{n}h$ (макс.), где ($\bar{n}$ — число ионов в молекуле, h — постоянная Планка, ν (макс.) — дебаевская характеристич. частота. Найдено U_0 = 601,7, 532,8, 513,0 и 741,3 *ккал/моль* для Na_2O, K_2O, Rb_2O и BaO соответственно. Полученные значения U_0 на 2—10 *ккал/моль* выше рассчитанных по ур-ниям Борна—Ланде и Борна—Майера. С помощью цикла Борна—Габера вычислена энергия сродства кислорода к двум электронам $E(O \to O^{2-}) = -152{,}8 \pm 7{,}2$ *ккал* (0° К). Ю. Кесслер

20351. Теоретическое изучение деформированных ароматических углеводородов. II. Перилен и трифенилен. Эррaэс, Арранс. III. 3,4-бензфенантрен и тетрабензнафталин. Сенент, Эррaес (Estudio teórico de los hidrocarburos aromáticos apinados. II. Perileno y trifenileno. Herráez M. A., Arranz J., III. 3:4 benzofenantreno y tetrabenzonaftaleno. Senent S., Herráez M. A.), Ann. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 4, 277—284; № 5, 325—338 (исп.; рез. англ.)

II. Произведен расчет энергии угловой деформации V перилена (I) и трифенилена (II) в предположениях части I. Для плоской деформации I V = 1,91 *ккал/моль*, для неплоской 20 *ккал/моль*. При смещении только атомов водорода V = 27,2 *ккал/моль*. Для плоской деформации II V = 26,0 *ккал/моль*, для неплоской 744 *ккал/моль* и 388 *ккал/моль* для поворота только CH связей.

III. Методом, описанным выше, рассчитаны энергии деформации 3,4-бензфенантрена (III) и тетрабензнафталина (IV). Предполагалось, что в недеформированном состоянии молекулы плоские, а длины всех связей и углы одинаковы (1,40 А и 120°). Пренебрегалось небольшим изменением длин связей в соответствии с ее порядком. При деформации III два крайних бензольных кольца выходят из плоскости молекулы в разные стороны. Энергия деформации при этом V = 4,91 *ккал/моль*. При учете деформации только углов или длин связей соответствующие величины равны 47,59 и 28,38 *ккал/моль*. При деформации IV V = 32,7 *ккал/моль* для изменения длин связей и углов и 59,8 или 62,1 *ккал/моль* для изменения только длин связей или углов. Ч. I см. РЖХим, 1958, 67. Е. Н.

20352. Строение молекул и ионов типа $X_2A \cdot AX_2$, $X_2A \cdot AY_2$ и $YXA \cdot AXY$. Уитли (The structure of molecules and ions of the type $X_2A \cdot AX_2$, $X_2A \cdot AY_2$ and $YXA \cdot AXY$. Wheatley P. J.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4514—4517 (англ.)

Строение молекул и ионов типа $X_2A \cdot AX_2$, $X_2A \cdot AY_2$ и $YXA \cdot AXY$ рассмотрено на основе принципа изоэлектронности. Центральная связь в молекулах с 12, 24 или 36 валентными электронами имеет стандартную длину двойной связи, а сами молекулы имеют плоскую форму. Длина центральной связи в молекулах с 14, 26 или 38 электронами равна или немного превышает длину типичной ординарной связи, а сами молекулы не имеют плоского строения. У этилена имеется 12 электронов и верхней занятой орбитой является b_{3u} или π-орбита. Выше нее лежит b_{2g} или $\bar{\pi}$-орбита, свободная в невозбужденном этилене, но занятая в гидразине. Электроны на π-орбите имеют минимум энергии, если обе половины молекулы копланарны, в то время как минимум энергии для электронов, занимающих $\bar{\pi}$-орбиту, соответствует углу 90°

между плоскостями обеих половин молекулы. Поэтому в основном состоянии этилен и его аналоги с 24 и 36 электронами будут плоскими, но в возбужденном состоянии, когда один электрон переходит с π-орбиты на π-орбиту, плоское строение уже невыгодно, поэтому гидразин, имеющий 14 электронов, и его аналоги с 26 и 38 электронами не могут быть плоскими уже в основном состоянии. Для молекул с 10, 22 или 34 электронами имеются 2 различные возможности: 1) если только у одного из X или Y имеется неподеленная пара электронов, то между обеими частями молекул возникает сопряжение, стабилизующее плоскую форму молекулы; 2) если неподеленные пары имеются как у X, так и у Y, то указанное сопряжение отсутствует и можно рассматривать только скелет из σ-связей. В последнем случае строение молекулы зависит от относительной энергии уровней обеих форм (плоской и неплоской), занятых σ-электронами. Аналогичное обсуждение более сложных молекул проведено в основном для экспериментально изученных соединений. Е. Шусторович

20353. **Атомные расстояния в длинных молекулах красителей.** Лабхарт (Atomabstände in langgestreckten Farbstoffmolekülen. Labhart H.), Helv. phys. acta, 1957, 30, № 4, 248—251 (нем.)

Рентгеноструктурные исследования показывают, что различие в длинах ординарных и двойных связей в длинных полиеновых и полиметиновых цепочках приблизительно то же, что и в коротких. Это свойство противоречит теории электронного газа и расчетам по методу МО. Для объяснения указанного расхождения σ-связи считаются не жесткими, а упругими. Кроме того, принимается, что π-электроны движутся не в прямоугольном ящике, а в поле с максимумами и минимумами, соответствующими неодинаковым длинам ординарных и двойных связей. По теории возмущений вычислена и представлена графически зависимость разности δ длин ординарных и двойных связей от числа N последних. Кривые, построенные для основного и 1-го возбужденного состояний, сходятся к одному и тому же пределу. При $N = 11$ $\Delta\delta = 0{,}026$ A, тогда как из колебательной структуры и принципа Франка-Кондона найдено $\Delta\delta = 0{,}018$ A. М. Ковнер

20354. **К вопросу о межатомных расстояниях в молекулах щелочных галогенидов.** Краснов К. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1725—1732

Предлагается способ расчета межатомных расстояний в молекулах щел. галогенидов, основанный на связи между отклонениями от аддитивности ионных радиусов и положением элементов в периодической системе. На основании эксперим. данных (РЖХим, 1955, 54437) показано, что разности радиусов соседних анионов $\beta_{A-A'} = r_{KA} - r_{KA'}$ (где K — катион, A — анион) и соседних катионов $\beta_{K-K'} = r_{KA} - r_{K'A}$ изменяются закономерно при переходе от Cs к Na и от J к Cl. При переходе от Na к Li имеет место «литиевая инверсия», допускающая качеств. объяснение взаимной поляризуемостью ионов. Величина $\gamma = \beta_{J-Br}/\beta_{Br-Cl}$ сохраняется постоянной в пределах 1,47 — 1,48 для всех катионов. Кроме того, отношение γ_1/γ_2 для двух соседних катионов в ряду Cs → Na изменяется от 1,001 до 1,005 и, по-видимому, стремится к 1,005. Положив $\gamma_{Na}/\gamma_{Li} = \gamma_{Na}/\gamma_K$, можно из эксперим. данных для Na и K определить γ_{Li}. Зная β_{J-Br} для Li (0,2215A), легко получить $\beta_{Br-Cl} = 0{,}1488$ A. Зная r_{LiBr}, автор получает для LiCl $r = 2{,}021$ A. Аналогичным способом определены r (A): для LiF 1,510; NaF 1,877; KF 2,142; RbF 2,251. Погрешность оценивается в пределах 1%. В. Коряжкин

20355. **Методы изучения взаимного влияния атомов в молекулах.** Тронов Б. В., Тр. Томского ун-та, 1957, 145, 97—114

Обзор различных физ. и физ. хим. методов изучения взаимного влияния атомов в молекулах. М. Луферова

20356. **Химическое воздействие горячих атомов.** Монхик, Фунабаси, Маги (Chemical effects of hot atoms. Monchick Louis, Funabashi Koichi, Magee John L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 734—739 (англ.)

Рассмотрены столкновения горячих атомов (начальная энергия 0,5—100 ат. ед.) с молекулами. Расчет основан на классич. механике, причем предполагается, что влиянием хим. связи в молекуле на потенциал взаимодействия атом — молекула можно пренебречь, а межатомный потенциал выбрать в виде c/r^n ($n = 2{,}3$ или 4). Константы c и n подбираются так, чтобы возможно точнее аппроксимировать потенциал взаимодействия Томаса — Ферми. Приведены расчеты для процесса $Br^* + CH_3Br \rightarrow Br + Br + CH_3$. Торможение Br^* определяется ф-лой $dE/ds = -0{,}123\, E^{1/2}$ (ат. ед.) (E — энергия Br^*), а средний квадрат длины пробега $\langle X^2 \rangle \approx 0{,}53 \cdot 144\, E^{4/3}$ $(A)^2$. Рассчитано число dn/ds диссоциирующих при столкновении с Br^* молекул CH_3Br на единицу пути Br^*. При этом предполагалось, что при $E >> D$ связь CBr разрывается, если атом Br^* этой связи получает энергию больше энергии диссоциации D. При столкновении замедленных Br^* с молекулой CH_3Br применялась статистич. теория распада. Из расчетов следует, что при больших энергиях замедление горячих атомов Br^* происходит вследствие столкновений, сопровождающихся диссоциацией. Дается объяснение факту, что dn/ds слабо зависит от начальной энергии Br^*. Е. Никитин

20357. **Энергии связей в галогенидах переходных металлов.** Аллен (Bond energies of transition metal halides. Allen Thomas L.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1644—1647 (англ.)

Используя известные термохим. данные, вычислены валентные энергии связей E_v (M — X) большого числа галогенидов переходных металлов типа MX_n по ф-ле $E_v(M-X) = 1/n\,[L(M) + \Delta E(M) + n\Delta H^0(X) - \Delta H^0_f \times (MX_n) - L(MX_n)]$, где n — число связей, L(M) и $L(MX_n)$ — теплоты сублимации, ΔH^0_f(X) и $\Delta H^0_f(MX_n)$ — теплоты образования из элементов в стандартных состояниях и ΔE(M) — энергия возбуждения электронного состояния, в котором металл образует данное соединение. Полученные значения энергии связей сравниваются с вычисленными по теоретич. соотношению Паулинга. Вычисленные по наиболее точным значениям E_v (M — X) электроотрицательности ряда переходных металлов хорошо согласуются с литературными данными. Обсуждены некоторые закономерности в величинах электроотрицательностей. Оценены теплоемкости ряда соединений. В. Юнгман

20358. **Электронная корреляция в молекулах. III. Парафиновые углеводороды.** Пицер, Каталано (Electronic correlation in molecules. III. The paraffin hydrocarbons. Pitzer Kenneth S., Catalano Edward), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4844—4846 (англ.)

В соответствии с результатами ранее опубликованной работы (РЖХим, 1958, 10278) авторы предполагают, что энергии изомеризации $н$-парафинов обусловлены главным образом корреляцией между неподеленными парами электронов непосредственно не связанных друг с другом атомов, т. е. дисперсионными силами. Дисперсионная энергия ΔE_C подсчитывается путем суммирования по всем парам не связанных друг с другом ато-

мов энергий их взаимодействия, вычисленных по ф-ле Слэтера — Кирквуда (Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev., 1931, 37, 682), что приводит к ур-нию: $\Delta E_C = -[22,6\Sigma R^{-6}{}_{CC} + 8,68\Sigma R^{-6}{}_{CH} + 3,42\Sigma R^{-6}{}_{HH}] \times 10^{-60}$ *эрг*. С целью проверки применимости этой ф-лы с ее помощью была вычислена энергия взаимодействия между двумя молекулами метана (I) в точке минимума ван-дер-ваальсовой кривой, которая оказалась с точностью до 5% совпадающей с энергией, вычисленной с помощью потенциала Леннарда — Джонса. С помощью полученных значений ΔE_C рассчитаны теплоты образования *н*-парафинов: I, этана (II), пропана (III), *н*-бутана (IV) (для *транс*-(IVa) и повернутого (IVб) поворотных изомеров), изобутана (V), *н*-пентана (VI) (для *транс-транс* (VIa) и *транс*-повернутого (VIб) поворотных изомеров), изопентана (VII) и неопентана (VIII) по ф-ле ΔH_f (0° K) $= -11,34n - 21,69 + \Delta E_C + \Delta E_S + {}^1/_2 h\Sigma\nu_i$, где первые 2 члена учитывают энергии связей C — C и C — H (n — число атомов C), ΔE_S — стерич. энергия отталкивания между несвязанными атомами, которая равна нулю во всех случаях, кроме IVб, VIб и VII, ν_i — колебательные частоты. Найдено (в *ккал/моль*, в скобках — эксперим. значения): — I 14,98 (15,99); II 16,46 (16,52); III 20,03 (19,48); IVa 23,63 (23,67); IVб 23,05 (22,87); V 25,15 (25,30); VIa 27,23 (27,23); VIб 26,75 (26,73); VII 28,74 (28,81); VIII 32,08 (31,30). Энергии изомеризации для *изо*- и *н*-бутана и *нео*- и *н*-пентана равны соответственно 1,63 и 4,07 *ккал/моль* в хорошем согласии с опытом (соответственно 1,50 и 4,85 *ккал/моль*). ΔE_S для IVб и VIб оценены, на основе эксперим. данных для разности энергий ΔU между поворотными изомерами в IV и VI (0,5 — 0,8 *ккал/моль*), что с учетом ΔE_C дает $\Delta E_S = 2,50$ *ккал/моль*. Полученные с помощью этого значения ΔE_S величины ΔU для IV и VI (соответственно 0,6 и 0,5 *ккал/моль*) находятся в хорошем согласии с опытом. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 36789. О. Птицын

20359. Рассеяние быстрых нейтральных частиц. X. He — N_2; Ar — N_2. Взаимодействие N_2 — N_2. Амдур, Мейсон, Джордан (Scattering of high velocity neutral particles. X. He — N_2; Ar — N_2, The N_2 — N_2 interaction. Amdur I., Mason E. A., Jordan J. E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 527—531 (англ.)

Измерено полное поперечное сечение столкновений для атомов He с энергиями в интервале 500—2100 *эв* и для атомов Ar с такими же энергиями при рассеянии на азоте при комнатной т-ре. Анализ результатов приводит к следующим выражениям среднего потенциала взаимодействия соответственно для атома He и молекулы N_2 и для атома Ar и молекулы N_2: $\langle V(r)\rangle$(средн.) $= 1,19 \cdot 10^{-10}/r^{7,06}$ *эрг* (r в интервале 1,79—2,29 A), $\langle V(r)\rangle$(средн.) $= 1,21 \cdot 10^{-9}/r^{7,78}$ *эрг* (r в интервале 2,28—2,83 A). Вычислен следующий средний межмолекулярный потенциал для системы N_2 — N_2 (при усреднении N — N-взаимодействий по всем взаимным ориентациям двух молекул N_2: $\langle V(r)\rangle$ (сред.) $= 9,54 \cdot 10^{-10}/r^{7,27}$ *эрг* (r в интервале 2,43—3,07 A). Найденное выражение N_2 — N_2-потенциала согласуется с выражением, имеющим силу для бо́льших межмолекулярных расстояний и полученным из измерений вязкости газа при высоких т-рах. Часть IX см. РЖХим, 1957, 62854. Из резюме авторов

20360. Масс-спектрометрическое исследование реакции $X^+ + H_2 \to HX^+ + H$. Гутбир (Massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion $X^+ + H_2 \to HX^+ + H$. Gutbier H.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 6, 499—507 (нем.)

Исследованы р-ции в ионизационной камере масс-спектрометра при столкновениях ионов X^+ с молекулами H_2, приводящие к образованию вторичных ионов типа HX^+. Ток ионов HX^+ пропорционален конц-ии как ионов X^+, так и молекул H_2. Эта пропорциональность использована для доказательства вторичного происхождения HX^+. Для X—H_2, He, Ne, Ar, Kr, N_2, O_2 и CO_2, измерены скорости р-ций k и сечения образования Q HX^+. При кинетич. энергии X^+, равной $\sim 0,25$ *эв*, $k \approx 10^9$ *см³/сек*, $Q \approx 15^{-15}$ *см²*. Q обратно пропорционально относительной скорости сталкивающихся частиц. Увеличение тока ионизирующих электронов приводит к увеличению относительного выхода вторичных ионов. Это объяснено влиянием объемного заряда в камере на время жизни первичных ионов в камере и, следовательно, на вероятность столкновения с H_2. Ионы благородных газов He^+, Ne^+, Ar^+ и Kr^+ имеют электронную конфигурацию, подобную H, F, Cl и Br соответственно. Поэтому вторичные ионы HHe^+, HNe^+, HAr^+ и HKr^+ подобны молекулам H_2, HF, HCl и HBr. Аналогично вторичные ионы H_3O^+ и NH_4^+, получающиеся в ионно-молекулярных р-циях, имеют электронную конфигурацию, подобную NH_3 и соответственно CH_4, так как O^+ и N^+ подобны N и соответственно C. Поскольку ионы HX^+ образуются в экзотермич. р-ции $X^+ + H_2 \to HX^+ + H$, то энергия связи в HX^+, по-видимому, больше, чем $D(H_2) = 4,5$ *эв*.

Е. Франкевич

20361. Молекулярная структура тропона. Кимура, Судзуки, Кимура, Кубо (Molecular structure of tropone. Kimura Katsumi, Suzuki Satoshi, Kimura Masao, Kubo Masaji), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 320—321 (англ.)

Проведено электронографич. исследование тропона в парах при 100°. Теоретически рассчитанная кривая радиального распределения для модели правильного семиугольника с CC 1,410A, CO 1,26A и CH 1,09A хорошо согласуется с экспериментальной. Теоретич. кривые для моделей с неравноценными связями C—C практически совпадают с первой и $(C—C)_{ср} = 1,410$A близко к соответствующим значениям, определенным электронографич. и рентгенографич. методами в структурах трополона и его производных. Т. Хоцянова

20362. Рентгеновские спектры и межатомная связь в сплавах. Каральник С. М., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, 20, № 7, 815—819

Коротковолновое смещение K-краев поглощения всех компонентов сплава переходных металлов группы Fe и изменение формы K_{α_1,α_2}-линий этих элементов в сплаве по сравнению с чистыми металлами объясняется изменением константы экранирования K-электронов атомов этих металлов за счет изменения вероятности пребывания валентных электронов в области K-оболочки. С этой точки зрения становится понятной также величина смещения, достигающая иногда 5—6 *эв*, тогда как изменение энергии связи при переходе от чистого компонента к сплаву не превышает долей *эв*. Р. Баринский

20363. Эмиссионные линии K-серии рентгеновского спектра титана в металле и некоторых диэлектрических материалах. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Бриль М. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 7, 784—789

Вакуумный рентгеновский тубус-спектрограф с кристаллом кварца (пластинка, вырезанная параллельно плоскости ромбоэдра), изогнутым по радиусу 2,5 *м*, использовался для изучения $K_{\alpha_1}, \beta_1, \beta_5$ -линий и сателлитов $K_{\beta'}$ и $K_{\beta''}$ Ti в металле, рутиле, бруките, анатазе, перовските и ильмените. Линейная дисперсия прибора 2,5 *X/мм*, метод возбуждения спектров вторичный, режим работы рентгеновской трубки 35 *кв* и 50 *ма*, экспозиция 20—25 час. Все диаграммные линии, изученные в работе, имеют асимметричную форму, причем индекс асимметрии, ширина и местополо-

жение большинства из них меняются при переходе от одного соединения к другому. Предполагается, что β''-сателлит Ti (так же, как и Cr) возникает в результате перехода электронов с периферийных уровней энергии атомов кислорода на свободные *K*-уровни атомов Ti. При этом удается объяснить целый ряд эксперим. фактов, ранее не поддававшихся интерпретации. Р. Баринский

20364. К вопросу о природе тонкой структуры *K*-края спектра поглощения молекул галогенидов германия. Нарбутт К. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 7, 780—783

Рентгеновский спектрометр с кристаллом кварца (ориентировка (13$\bar{4}$0)), изогнутым по радиусу 1 *м*, и счетчиком Гейгера использовался для исследования *K*-края поглощения Br в парах $GeBr_4$ при т-ре 300°. Источником излучения служила трубка БФВ-70 с W-анодом. Образец помещался в кварцевый сосуд длиной 26 *см*, ширина щели перед счетчиком 0,05 *мм*, дисперсия прибора 2,46 *X/мм*. Расчет *K*-спектров поглощения Ge и Br в $GeBr_4$ показал, что оба спектра состоят из двух серий линий поглощения различной интенсивности и протяженности по энергиям. Ширина линий в спектре Ge 4,5 *эв*, в спектре Br 9,1 *эв*, что связано с большей шириной *K*-состояния Br. Согласие теоретич. данных с экспериментальными оказалось вполне удовлетворительным. Р. Баринский

20365. Спектроскопические постоянные молекул. IV. Подобие колебательных частот в основном состоянии изоэлектронных двухатомных молекул. V. Соотношения между константами различных групп. Варшни, Маджумдар (Spectroscopic constants of molecules. IV. Similarities in ground state vibration frequencies of isoelectronic diatoms. V. Similarities in constants of different groups. Varshni Y. P., Majumdar K.), Indian J. Phys., 1955, 29, № 6, 285—291, 1956, 30, № 6, 303—312 (англ.)

IV. Ранее (часть III, РЖХим, 1956, 53650) рассматривались закономерности в расположении колебательных частот двухатомных молекул, атомы которых относились к одинаковым группам периодич. системы элементов. В настоящей работе сопоставляется положение колебательной частоты (ω) изоэлектронных молекул типа XY, где X пробегает определенную группу в одном, а Y — другую группу в противоположном направлении (молекулы с «обращенными замкнутыми оболочками»), напр. SiBr и GeCl; CuJ и AgBr и т. п. Значение ω для таких пар молекул почти одинаково, отличаясь в среднем на 5,3%, напр. (в $см^{-1}$): CBr 670 и GeF 665,2; CJ 570 и SnF 582,9; CAt 500 и PbF 507,2; SiJ 360 и SnCl 352,5. Это может представить интерес при определении положения ω в спорных случаях. Отмечается понижение ω с ростом приведенной массы атомов, а также общее согласие в полученных величинах для ω, найденных этим методом и методом, описанным в части III. Различия наблюдались только для молекул с Li и As, напр. по методу части III для AsTe ω = 660 $см^{-1}$, а по методу данной работы (при сопоставлении с SbSe) 330 $см^{-1}$. Хотя этот пункт остается неясным, авторы предпочитают второй метод. Высказано предположение, что и другие мол. константы (межатомное расстояние и т. п.) следуют аналогичной закономерности. Ю. Е.

V. Найдено, что между спектроскопич. константами двухатомных молекул, образованных из атомов главных подгрупп четвертой и шестой групп периодической системы, и молекул, образованных из атомов соответствующих подгрупп четвертой и седьмой групп, имеют место линейные соотношения вида: $\omega_e(IV_1-VII_1) = 0{,}662\omega_e \times (IV_1-VII_1)+25$; $x_e\omega_e(IV_1-VII_1) = 0{,}6785x_e\omega_e(IV_1-VII_1)+0{,}1290$; $r_e(IV_1-VII_1) = 0{,}929\, r_e(IV_1-VII_1)+0{,}22$. Связь между энергиями диссоциации более сложна и не может быть представлена ф-лой такого простого вида. Вычисленные значения констант ω_e и $x_e\omega_e$ отличаются от опытных (за редкими исключениями) в среднем на 1,6% (ω_e) и 8,1% ($x_e\omega_e$). Хорошо согласуются с опытными данными также и вычисленные значения r_e. Найденные соотношения использованы для предсказания значений спектроскопич. констант молекул, для которых нет опытных данных. В. А.

20366. О применении математических методов Хатчисона и Маннебака для определения вероятностей колебательных переходов. Тавде, Патил, Муртхи, Катти (On the use of Hutchisson's and Manneback's mathematical techniques for the derivation of vibrational transition probabilities. Tawde N. R., Patil B. S., Murthy N. Sreedhara, Katti M. R.), Physica, 1957, 23, № 2, 154—156 (англ.)

Метод расчета Хатчисона (Hutchisson E., Phys. Rev., 1930, 36, 410) является очень сложным, тогда как метод Маннебака (Manneback C., Physica, 1951, 17, 1001), обобщенный на случай учета электрич. ангармоничности Маннебеком и Раманом (РЖХим, 1955, 31028), является простым. Последние авторы сравнили оба метода на примере OH ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) и получили различные результаты. Это расхождение объясняется использованием в обоих случаях несколько отличающихся мол. постоянных ω_e и r_e, к которым матричные элементы переходного дипольного момента *M* очень чувствительны. Показано, что при $\omega_e(A^2\Sigma^+; X^2\Pi) = 3180{,}56$; 3735,21 $см^{-1}$ и $r_e = 1{,}0121$; 0,9706 A значения *M*, вычисленные по обоим методам, в точности совпадают. Перерасчет значений *M* при постоянных $\omega'_e = 3184{,}28$ $см^{-1}$ $\omega''_e = 3735{,}21$ $см^{-1}$, $r'_e = 1{,}013$A, $r''_e = 0{,}971$A, использованных Шалером (Shuler K. E., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1221), приводит к результатам, отличным от полученных этим автором, что объясняется допущенными ошибками. М. К.

20367. Электронный спектр и энергия диссоциации фтора. Рис (Electronic spectrum and dissociation energy of fluorine. Rees A. L. G.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1567—1571 (англ.); **Исправления** (Erratum), 1957, 27, № 6, 1424

Литературные данные по исследованиям сплошного спектра поглощения и спектра комб. расс. фтора использованы для расчета потенциальных кривых (ПК) возбужденных состояний $^1\pi u$ и $^3\pi_{0^+u}$ по методу Бэйлиса. Результаты вычислений показали, что состояние $^1\pi_u$ является отталкивательным и имеет диссоциационный предел, соответствующий энергии диссоциации F_2 37,1 ± 0,85 *ккал/моль*. Анализ характера ПК состояния $^3\pi_{0^+u}$ позволил сделать некоторые выводы относительно возможности наблюдения полос поглощения $^3\pi_{0^+u} \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ в области 1—2 μ. Для расчетов сделаны оценки $\omega''_e = 923$ и $\omega_e x''_e = 15{,}6$ $см^{-1}$. В. Юнгман

20368. Спектры испускания смешанных галогенов. Часть II. JBr и BrCl. Харанатх, Тирувенгана-Рао (Emission spectra of mixed halogens. Part II. JBr and BrCl. Haranath P. B. V., Tiruvengana Rao P.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 7, 368—375 (англ.)

Спектры испускания JBr (I) и BrCl (II), полученные с помощью конденсированного и высокочастотного разрядов, исследовались от видимой до вакуумной УФ-области. В спектре I в области 3800—3900 A обнаружена новая система полос, которая описывается ф-лой $\nu = 26076 + 104{,}0(v' + 1/2) - 0{,}8(v' + 1/2)^2 - 140{,}0(v'' + 1/2) + 1{,}9(v'' + 1/2)^2$. Нижнее состояние

этой системы отождествлено с известным состоянием $^3\Pi_1$. В спектре II в видимой области не обнаружено никаких полос, и лишь в области 2500—3600 A расположено 6 диффузных полос. В вакуумной УФ-области найдены полосы, принадлежащие к двум известным ранее в поглощении системам I и II. На основе анализа электронных конфигураций делаются предположения о типах возбужденных электронных состояний молекул смешанных галогенов, в частности, верхних состояний новых систем полос I и JCl. Часть I см. РЖХим, 1958, 86. В. Юнгман

20369. Вращательный анализ полос окиси тантала. Премасварун, Барроу (Rotational analysis of the tantalum oxide bands. Premaswarup D., Barrow R. F.), Nature, 1957, 180, № 4586, 602—603 (англ.)

Проведен колебательный и вращательный анализ двух систем полос TaO в видимой и УФ-области. Полосы отнесены к переходам $c^2\Delta_{5/2}-a^2\Delta_{5/2}$ и $b^2\Pi-a^2\Delta$. Вычислены колебательные и вращательные постоянные всех трех состояний. Прежняя интерпретация полос, выполненная одним из авторов (РЖХим, 1955, 48291; 1956, 53629), найдена неправильной. В. Юнгман

20370. Спектр испускания молекулы PH+. Нарасимхам (The emission spectrum of the PH+ molecule. Narasimham N. A.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 8, 901—911 (англ.)

Впервые исследован с большим разрешением спектр PH+, полученный в полом катоде. Наблюдались 3 полосы при 3854, 4228 и 3567 A. Вращательный анализ этих полос показал, что они являются полосами 0—0, 0—1 и 1—0 систем $^2\Delta-^2\Pi$, где состояния $^2\Pi$ и $^2\Delta$ относятся к случаям Гунда *a* и *b* соответственно. Определены вращательные постоянные и постоянные мультиплетного расщепления обоих состояний, а также Λ-удвоение состояния $^2\Pi$. Наблюдалась предиссоциация вращательных уровней при $v'=0$ и 1. На основании анализа электронных конфигураций показано, что состояние $^2\Pi$ является основным состоянием PH+. Произведена оценка энергии диссоциации PH+ на основании экстраполяции колебательных термов верхнего состояния. Полученное значение D (PH+) = = 3,06 ± 0,25 *эв* подтверждается данными по предиссоциации. В. Юнгман

20371. Импульсная спектроскопия радикалов, полученных в ударной трубе. Кемпбелл, Джонсон (Flash spectroscopy of radicals in the shock tube. Campbell Charles E., Johnson Irving), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 316—317 (англ.)

Наблюдалось поглощение света от мощной импульсной лампы в следующих смесях газов, подвергавшихся действию ударной волны: бензол-кислород-аргон (I), пропан-кислород-аргон (II), ацетальдегид-аргон (III), бензол-аргон (IV) и ацетальдегид-азот (V). В смесях I-III наблюдался ряд полос C_2 Свана, а также полоса CH 3144 A. В смеси I наблюдались также полосы OH. Полосы CN в смеси III приписывались наличию небольшого кол-ва воздуха. Характеристич. полосы бензола в области 2500 A в смеси IV по мере увеличения т-ры переходили в непрерывное поглощение. Аналогичное исчезновение полосатой структуры наблюдалось в смеси V. Ввиду этого делается вывод о непригодности метода для идентификации многоатомных молекул при т-рах, типичных для пламен. В. Юнгман

20372. Спектр поглощения, возникающий при фотолизе тетраметилсвинца. Клаустон, Кук (Absorption spectra arising from the photolysis of lead tetramethyl. Clouston J. G., Cook C. L.), Nature, 1957, 179, № 4572, 1240—1241 (англ.)

В спектрах поглощения при импульсном фотолизе $Pb(CH_3)_4$ (I) и $Pb(CD_3)_4$ (II) наблюдалась интенсивная полоса 3196 A и более слабая полоса 3096 A. Полоса 3196 A в спектре I разрешена на ряд кантов и имеет признаки перпендикулярной полосы молекулы типа симметричного волчка. Полоса 3096 A в спектре II сильно смещена в сторону длинных волн по сравнению с I и расщеплена на три компоненты. Разности частот 1025 в I и 755, 862 и 966 *см*$^{-1}$ в II приписаны частотам деформационных колебаний в CH_3, CD_3, CD_2H и CDH_2. В качестве источника спектра возможны свободные радикалы $Pb(CH_3)x$ ($x=1$, 2 или 3) или CH_3. Обсуждается связь характера колебаний с величиной и направлением изотопич. смещения. См. также РЖХим, 1958, 10651. В. Юнгман

20373. О комплексных соединениях. XXIII. Анализ кривых полос поглощения света. Зиберт, Линхард (Über Komplexverbindungen. XXIII. Zur Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden. Siebert Hans, Linhard Martin), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 5-6, 318—325 (нем.)

Предложена ф-ла для аналитич. представления как симметричных, так и несимметричных полос поглощения $\lg\varepsilon_{(макс.)}-\lg\varepsilon=a(\nu_{(макс.)}-\nu)^2[1+b(\nu_{(макс.)}\nu)]$, где постоянные a и b связаны с полушириной β и наклоном $\delta=[(\nu_п+\nu_л)/2]-\nu_{(макс.)}$, где $\nu_п$ и $\nu_л$ — частоты на $^1/_2$ максим. поглощения; $a=[4\lg 2(\beta^2+12\delta^2)]/(\beta^2-4\delta^2)^2$; $b=8\delta/(\beta^2+12\delta^2)$. Для косых полос может быть использована также ф-ла $\lg\varepsilon_{(макс.)}-\lg\varepsilon=a'(\nu_{(макс.)}-\nu)^n$ с нецелочисленным экспонентом n. Для ряда исследованных соединений значение n лежит в пределах 2—2,3. Предложенные ф-лы проверены на большом числе полос и могут быть использованы, кроме того, для разделения частично перекрывающихся полос. Часть XXII см. РЖХим, 1958, 3516. М. Дяткина

20374. Спектры поглощения производных нафталина. Кишш (A naftalinszármazékok fényelnyelése. Kiss Árpád), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl, 1955, 6, № 1-2, 47—61 (венг.)

Происхождение полос поглощения (ПП) линейно конденсированных ароматич. углеводородов интерпретируется на базе представлений ориентированного светопоглощения, развитых автором в более ранней работе (Akad. közl., 1949, 2, 329). Согласно этим представлениям, возбуждение таких молекул осуществляется по имеющимся в них двум осям, соединяющим свободные атомы бензольного кольца (x — более длинная ось, y — более короткая). Причем поглощаются лишь те лучи, плоскости поляризации которых совпадают с этими осями. x-Полоса, принадлежащая x-оси, находится в более длинноволновом участке спектра, чем y-полоса. При возбуждении молекулы, находящейся в более высоком энергетич. состоянии, могут возникнуть вторые x' и y' ПП. Нормальный порядок ПП: x, y, x', y'. Выводы эти находятся в полном согласии с данными, полученными на основании квантовомеханич. расчетов. На положение ПП оказывают влияние заместители, обладающие индуктивным эффектом или эффектом сопряжения (OCH_3, NH_2, OH, Cl и др.), смещая их в длинноволновую область. На основании взаимного влияния заместителей делается попытка объяснить структуру ПП различных одно-, двух- и многозамещенных антрацена и нафталина. И. Дилунг

20375. Спектры поглощения ангулярно конденсированных ароматических углеводородов. Кишш (Az angulárisan kondenzált aromás szénhidrogének fényelnyelése. Kiss Árpád), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1-2, 63—76 (венг.)

На основе представлений об ориентированном поглощении света конденсированными ароматич. углеводородами (см. пред. реф.) делается попытка обосно-

вать теорию генезиса полос поглощения (ПП) этих молекул. Ангулярно конденсированные ароматич. углеводороды могут иметь 2, 3 и 4 оси возбуждения (x_1, x_2, x_3 и y), каждой из которых соответствует своя ПП. Кроме того, каждая ось может иметь еще одну ПП, характеризующую возбуждение в более высокое энергетич. состояние (x_1', x_2', x_3' и y'). Расположение ПП зависит от длины осей возбуждения. Если $x_1 > x_2 > x_3 > y$, то порядок соответствующих ПП, начиная от длинных волн, следующий: x_1, x_2, x_3, y. Преобладающими являются y-полоса и полосы более высокого возбуждения. Различные заместители приводят к смещению ПП в длинноволновую область, что является результатом влияния индуктивного эффекта или эффекта сопряжения заместителя на полярность молекулы. И. Дилунг

20376. **К вопросу о спектрах поглощения конденсированных ароматических соединений. I. Дальнейшее построение теории ориентированного светопоглощения.** Кишш (Zur Lichtabsorption der kondensierten Aromatischen Verbindungen. I. Weiterbau der Theorie der Orientierten Lichtabsorption. Kiss A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 8, № 4, 345—354 (нем.; рез. русск., англ.)

Изложение ранее сформулированных теоретич. представлений (см. пред. реф.) с применением к некоторым новым типам молекул. В. Алексанян

20377. **Взаимодействие между двуокисью серы и полярными молекулами. I. Системы, содержащие алифатические спирты, эфиры или бензол в четыреххлористом углероде. II. Системы, содержащие этанол и бензол или гидрохинон.** Мейн (Interaction between sulfur dioxide and polar molecules. I. Systems containing aliphatic alcohols, ethers, or benzene in carbon tetrachloride. II. Systems containing ethanol, and benzene or hydroquinone. Maine P. A. D. de), J. Chem Phys, 1957, 26, № 5, 1036-1041; 1042-1049 (англ.)

I. Измерены оптич. плотности двуокиси серы в смесях р-рителей бензола, метанола, этанола, *н*-пропанола, *н*-бутанола с CCl_4 при т-рах от 0° до 30°. Для устранения гидратации спиртов измерения проводились в атмосфере азота. Полоса поглощения SO_2 в этих смесях вблизи 2800 А, по мнению автора, является частично результатом образования донорно-акцепторного комплекса $SO_2 \cdot ROR$ с SO_2 в качестве акцептора. Ранее описанным графич. методом (Andrews L. J., Keefer R. M., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4169) определены коэф. экстинкции, константы равновесия вышеперечисленных комплексов и теплоты образования бензольного и этанолового комплексов с SO_2 в р-ре CCl_4. Наблюдаемые отклонения коэф. экстинкции для этанолового комплекса автор объясняет наличием небольших кол-в воды. Установлено незначительное «синее» смещение центра длинноволновой полосы SO_2 при переходе от CCl_4 к полярным р-рителям, что, по мнению автора, является результатом наличия в спектре комплекса двух перекрывающихся полос: полосы несвязанной SO_2 и полосы донорно-акцепторного комплекса.

II. Измерены в атмосфере азота оптич. плотности р-ров бензол — SO_2 — этанол и гидрохинон — SO_2 — этанол при т-рах 0°—30°. Графич. методом определены константы равновесия и коэф. экстинкции для бензольных комплексов с SO_2 в бензольном р-ре, которые должны быть получены из анализов р-ров с высокой конц-ией бензола. Поглощение р-ра SO_2 в смеси бензол-этанол в ближней УФ-области автор объясняет наложением полос систем этанол + $SO_2 \overset{K_1}{\rightleftarrows}$ (комплекс)$_1$ и бензол + $SO_2 \overset{K_2}{\rightleftarrows}$ (комплекс)$_2$, причем предполагается, что при переходе от неполярного к полярному р-рителю не наблюдается изменения в K_1, K_2 и в коэф. мол. экстинкции двух комплексов и несвязанной SO_2. Найдено, что термодинамич. константы обоих комплексов, вычисленные из данных для смешанной системы, идентичны значениям, полученным для отдельных систем в CCl_4. Анализы спектров поглощения р-ров гидрохинон — SO_2 — этанол дают значение 14,0 ± 1,0 *ккал/моль* для теплоты образования комплекса гидрохинон-SO_2 в этаноле, которое совпадает со значением теплоты разложения твердого соединения гидрохинон-SO_2 14,2 *ккал*, вычисленной другими авторами. Эти результаты согласуются с представлением о существовании решеток в полярных р-рителях. Автор предполагает, что перенос заряда в комплексе бензол-SO_2 происходит с одной из вырожденных π-орбит бензола на модифицированную $3d$-орбиту атома серы. С. Бардешитейн

20378. **Спектры поглощения азосоединений и их аналогов. II. Замещенные фенилнитроны.** Уилер, Гор (Absorption spectra of azo- and related compounds. II. Substituted phenylnitrones. Wheeler Owen H., Gore Peter H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3363—3366 (англ.)

Изучены УФ-спектры поглощения (СП) замещ. фенилнитронов (N-фенилбензальдоксимов) (ФН) (с перечисленными ниже заместителями в α- и в N-фенильном ядрах): —, — (I); 4-NO_2, —(II); 3-NO_2, —(III); 2-NO_2, —(IV); 4-OH, —(V); 4-OCH_3, —(VI); 3-OH, —(VII); 2-OH,— (VIII); 4-OH и 3-OCH_3, —(IX); 4-OH, 2-CH_3 (X); —, 4-CH_3 (XI); —, 4-Cl (XII) и α-4-оксифенил-N-этилнитрона (XIII) в абс. спирте. СП всех ФН имеют 3 полосы поглощения: ~ 230 (E_1), ~280 (E_2) и ~320 (K)*мμ* высокой интенсивности. E_1 отнесена к электронному переходу в бензольном кольце (E — полоса бензола, ~205 *мμ*, смещенная к длинным волнам), так как заместители влияют только на ее интенсивность. В II, III, V, VII, VIII и XII E_1 имеет 2 максимума: 227—228 *мμ*, вызванный переходом в α-ядре (так как для XIII наблюдается одиночный максимум), и 236—237 *мμ*, вероятно, обусловленный переходом во втором ядре. E_2 отсутствует у I (полное перекрывание полосой E_1) и V (перекрывание полосой K); у II, III и XI найдены 2 максимума: 251 и 257 *мμ*; замещение на OH или OCH_3 вызывает батохромный сдвиг (БС) ~30 *мμ*. Полоса E_2 отнесена к переходу в электронной системе, включающей центральную связь и α-ядро. Полоса K с азоксибензолами отнесена к электронному переходу в пределах целой молекулы. Заместители в α-4-положении вызывают БС в следующем порядке: $NO_2 >> OH > OCH_3$, в α-3 не изменяют положения максимума (типично для индуктивного эффекта), в α-2 снижают интенсивность K и вызывают гипсохромный сдвиг (ГС) (сравнительно с α-4) вследствие взаимодействия с атомами соединительной цепи, препятствующего копланарности ядер и повышающего энергию возбужденного состояния. У VIII наблюдается дополнительный максимум 343 *мμ*, обусловленный водородной связью между OH и O нитронной группировки. ГС, наблюдаемый у X (сравнительно с V) вместо ожидаемого БС, объяснен пространственными препятствиями сопряжению. Расчет углов отклонения от копланарности двумя методами подтвердил связь между ГС и пространственными препятствиями. Исходные фенилгидроксиламины (ФГ) и этилгидроксиламин (XIV) получены восстановлением соответствующих нитросоединений. ФН и XIII получены р-цией между ФГ и XIV и бензальдегидом (эквимолекулярные кол-ва) в спирте (~20°, ~15 ч.) и очищены перекристаллизацией из спирта; выход 80—95%; перечисляются ФН, т. пл. в °C: I, 114; II, 189; III, 154; IV, 137; V, 212; VI, 116; VII, 230; VIII, 118; IX, 215; X, 187; XI, 123; XII, 181; XIII, 206. Часть I см. РЖХим, 1958, 3531. А. Сергеев

20379. Исследования в области гетероциклов. УФ-спектры поглощения и хромофорные свойства. Часть III. Пиразолы и фенилпиразолы. Даль-Монте, Манджини, Пассерини (Ricerchi sugli eterociclici: spettri di assorbimento U. V. e proprietà cromoforiche. Nota III. Pirazoli e fenilpirazoli. Dal Monte Dea, Mangini Angelo, Passerini Riccardo), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 10, 797—848 (итал.)

Изучены спектры поглощения (СП) в ближней УФ-области в спирте (в отдельных случаях также в кислых р-рах и в циклогексане) пиразола (**I**) и его производных общей ф-лы А (перечисляются X, R, R′, R″): **II** CH_3, H, H, H; **III** H, CH_3, H, H; **IV** H, H, CH_3, H; **V** CH_3, CH_3, H, H; **VI** CH_3, H, H, CH_3; **VII** H, CH_3, CH_3, H; **VIII** H, CH_3, H, CH_3; **IX** CH_3, CH_3, CH_3, H; **X** CH_3, CH_3, H, CH_3; **XI** CH_3, H, CH_3, CH_3; **XII** H, CH_3, CH_3, CH_3; **XIII** CH_3, CH_3, CH_3, CH_3; **XIV** H, COOH, H, H; **XV** H, $COOCH_3$, H, H; **XVI** H, CH_3, H, COOH; **XVII** H, CH_3, H, $COOC_2H_5$; **XVIII** H, COOH, CH_3, H; **XIX** H, $COOCH_3$, CH_3, H; **XX** CH_3, CH_3, H, COOH; **XXI** CH_3, CH_3, H, $COOCH_3$; **XXII** CH_3, COOH, H, CH_3; **XXIII** CH_3, $COOCH_3$, H, CH_3; **XXIV** H, COOH, H, COOH; **XXV** H, $COOCH_3$, H, $COOCH_3$; **XXVI** H, C_6H_5, H, H; **XXVII** CH_3, C_6H_5, H, H; **XXVIII** CH_3, H, H, C_6H_5, а также N-фенилпиразола **XXIX** и его производных общей ф-лы Б (перечисляются X, Y, R, R′, R″): **XXX** H, H, CH_3, H, H; **XXXI** H, H, CH_3, H, CH_3; **XXXII** CH_3, H, H, H, H; **XXXIII** H, CH_3, H, H, H; **XXXIV** CH_3 H, CH_3, H, H; **XXXV** H, CH_3, CH_3, H, H; **XXXVI** CH_3, H, CH_3, H, CH_3; **XXXVII** H, CH_3, CH_3, H, CH_3; **XXXVIII** NH_2, H, CH_3, H, CH_3; **XXXIX** H, NH_2, H, H, H; **XL** H, NH_2, CH_3, H, H; **XLI** H, NH_2 CH_3, H, CH_3; **XLII** H, H, H, NO_2, H; **XLIII** NO_2, H, H, H, H; **XLIV** NO_2 H, CH_3, H, CH_3; **XLV** H, NO_2 H, H, H; **XLVI** H, NO_2, CH_3, H, H; **XLVII** H, NO_2, CH_3, H, CH_3; **XLVIII** NO_2, H, H, NO_2, H; **XLIX** H, NO_2, H, NO_2, H; L, NO_2, NO_2, CH_3, H, CH_3. Приведены кривые СП, λ(макс.) и lg ε. Авторы обсуждают СП I—L на основе теории локализованных хромофоров. I обладает в УФ-области единственной полосой поглощения (ПП) 200—210 *мμ*. Значительная электроотрицательность 5-членных гетероциклов, бóльшая интенсивность ПП I и его аналогов, сравнительно с системой B_2 бензола, и сдвиг ПП I к коротким волнам относительно последней также обусловлены участием полярных структур. Введение CH_3 в I вызывает батохромный сдвиг (II > IV > III > VI; III ~ VIII < V > VI), **XIV—XXV** не дают спектроскопич. доказательств значительного участия бетаиновых структур в их основном состоянии; по-видимому, COOH (и COOR) слабо сопряжена с циклом, причем совместное влияние двух COOH (в XXIV и XXV) еще более ослабляет сопряжение. Первоначальная ПП **XIV, XVI, XVIII, XX** и **XXII** (214—221 *мμ* в сп.) в кислом р-ре распадается на 2, различных по происхождению: 200—215 и 235—245 *мμ*, обусловленные возбуждением систем H—C(|)—C(|)—C(OH)=O и H—N̈—N⁺H=CH соответственно. **XXIX**, аналогично N-фенилпирролу, обладает ПП 250 *мμ* (в сп.); в циклогексане наблюдается также перегиб ~290 *мμ* малой интенсивности. По-видимому, иминогруппа в **XXIX** сопряжена с гетероциклом и ароматич. циклом, но оба цикла не сопряжены друг с другом; напротив, сопряжение обоих циклов имеет место у C-фенилпиразолов; СП **XXVII** аналогичен СП **XXVI**; отличие же от последних СП **XXVIII** и сходство его с СП **XXIX** авторы объясняют таутомерными влияниями. У **XXXII, XXXIV, XXXVI** наблюдается ожидаемый стерич. эффект (5 < 2′ < 5,2′), причем влияние р-рителя (сп., циклогексан) тем сильнее, чем больше пространственные затруднения. Группа NO_2 в **XLII** и **XLV** одинаково сопряжена с иминным N (1) через C (5) —C (4) или через C_6H_5 (аналогия **XLV** и *n*-нитрофенилбензимидазола); в **XLIII** сопряжение полностью подавлено стерич. факторами. Спектроскопич. свойства **XLIV** и **XLVI—L** как в спирте, так и в кислом р-ре полностью соответствуют ожидаемому совместному влиянию индуктивного и стерич. эффектов, обусловленных природой и положением заместителей; влияние сверхсопряжения CH_3 в положении 3, по-видимому, незначительно. Влияние NH_2-группы в ароматич. ядре сильно зависит от ее положения: у **XXXIX** наблюдается сильный батохромный сдвиг (сравнительно с **XXIX**), обусловленный мезомерным эффектом, у **XXXI** и, особенно, **XXXVIII** наблюдается гипсохромный сдвиг вследствие стерич. влияний. Положение NH_2 в **XXXVIII—XLI** сильно влияет на основные свойства: лишь у **XXXIX—XLI** в кисл. р-ре возбуждается ПП 340—350 *мμ*, исчезающая при протонизации NH_2-группы. Изучено нитрование **XXIX** и его мононитропроизводных; найдена полная аналогия с нитрованием N-фенилпиррола; структура полученных нитропроизводных доказана синтезом. **XVI** получен конденсацией ацетоуксусного эфира и N_2H_4, т. пл. 86° (из лигр.). При р-ции 4,3 *г* **XVI** в 80—100 *мл* CH_3OH с 12 *г* CH_3J в присутствии CH_3ONa (из 12,7 *г* Na) (~ 100°, 3 часа) получены разделенные фракционированной перегонкой **XXI**, т. кип. 92°/10 *мм*, и **XXIII**, т. пл. 73—74° (из бзл. или лигр.). Метилирование **XVI** метил-*n*-толуолсульфонатом в присутствии CH_3ONa приводит исключительно к **XXI. XXIII** синтезирован также конденсацией ацетон-щавелевого эфира в $CH_3NHNH_2 \cdot H_2SO_4$, выход мал. Омылением 10 *г* **XXI** 3,6 *г* KOH в 25 *мл* воды (~ 100°, 1 ч.) получена **XX**, выход колич., т. пл. 208°. Аналогично из **XXIII** получена **XXII**, т. пл. 175°. **XXXVI** синтезирован конденсацией ацетилацетона (**LI**) (1 моль) и *o*-толилгидразина (1,1 моля) (100°, 0,5 часа), выход очищ. 50%, т. кип. 261°. **XXXVII** синтезирован аналогично из **LI** и *n*-толилгидразина, выход очищ. 40%, т. кип. 268°. **XLII** получен: а) нитрованием 3 *г* **XXIX** в 22 *мл* $(CH_3CO)_2O$ смесью 1,5 *мл* HNO_3 (1,52) в 6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (от —5 до 0°, 0,5 часа и 20°, 4 часа), т. пл. 126—127°; б) конденсацией натрнитромалонового альдегида (**LII**) и фенилгидразина. **XLV** получен нитрованием р-ра 2 *г* **XXIX** в 15 *мл* H_2SO_4 (1,84) смесью 1,3 *мл* HNO_3 (1,52) и 5 *мл* конц. H_2SO_4 (—5°, 3/4 часа), выход 83—84%, т. пл. 169—170° (из сп.). **XLIX** получен нитрованием: а) 1 *г* **XLII** 4,3 *мл* HNO_3 (1,52) (0° и ~20°, 0,5 часа), выход 80%, т. пл. 148° (из сп.); б) р-ра 3 *г* **XLV** в 10 *мл* конц. H_2SO_4 р-ром 1,4 *г* KNO_3 в 5 *мл* конц. H_2SO_4 (~ 20 и ~ 60°, 3 часа), выход 80%. **XLIX** синтезирован также конденсацией эквимолекулярных кол-в **LII** и хлоргидрата *n*-нитрофенилгидразина в водн. р-ре (~ 20°), выход 40%. **XLIV** получен конденсацией **LI** (3,5 *г* в 10 *мл* воды) и хлоргидрата *o*-нитрофенилгидразина (**LIII**) (7,5 *г* в 150 *мл* воды), выход 40%, т. пл. 102° (из сп.). N-(2′-нитро)-фенилпиразолдикарбоновая-3,5 к-та (**LIV**) получена окислением 12 *г* **XLIV** р-ром 60 *г* $KMnO_4$ в 350 *мл* воды (~ 100°, 4,5 часа), выход 50—60%, т. пл. 256—257° (из воды). Декарбоксилированием **LIV** (270—280°) получен **XLIII**, выход 60—65%, т. пл. 84—85° (из лигр.). **XLVIII** получен аналогично **XLIX**: а) нитрованием **XLIII** $KNO_3 + H_2SO_4$, выход неочищ. 75—80%, т. пл. 146—150° (из лигр.); б) конденсацией **LII** и **LIII**. **XXXVIII** получен восстановлением 8,5 *г* **XLIV** 30 *г* $SnCl_2$ в 10 *мл* конц. HCl (100°, 0,5 часа), выход 68%, т. пл. 91° (из лигр.). Аналогично получены: **XXXIX** (из **XLV**), выход 55—60%, т. пл. 45—46° (из лигр.), и **XLI** и **XLVII**, выход 85—90%, т. пл. 102° (из лигр.). Часть II см. РЖХим, 1957, 65484. А. Сергеев

20380. К теории концентрационного тушения флуоресценции растворов. Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 274—276

Получены ф-лы для выхода и длительности флуоресценции конц. вязких р-ров органич. в-в при наличии индуктивной связи между молекулами. Учитывается действие на возбужденную молекулу лишь ближайшей невозбужденной. Вероятность тушения предполагается обратно пропорциональной шестой степени расстояния между молекулами (p/R^6), где p — постоянная. Используя закон флуктуационного распределения «ближайшего соседа», выведенный ранее Герцем (Hertz P., Math. Ann., 1909, 67, 387), автор приходит к следующим ф-лам для выхода η и длительности τ свечения при конц-ии c: $\eta/\eta_0 = 1 - \{q\,\mathrm{ci}(q)\sin(q) - \mathrm{si}(q)\cos(q)\}$ (1), $\tau/\tau_0 = [1 - {}^3/_2 q\{\mathrm{ci}(q)\sin(q) - \mathrm{si}(q)\cos(q)\} - (q^2 2)\{\mathrm{ci}(q)\cos(q) + \mathrm{si}(q)\sin(q)\}]/[1 - q\{\mathrm{ci}(q)\sin(q) - \mathrm{si}(q)\cos(q)\}]$ (2), где $q = {}^4/_3 \pi c \sqrt{p\tau_0}$ (τ_0 — время затухания при бесконечном разведении). Выражения (1) и (2) содержат табличные интегралы $\mathrm{si}(q)$ и $\mathrm{ci}(q)$. График значений η/η_0 и τ/τ_0, построенный в зависимости от величины q, в согласии с опытом показывает, что выход свечения падает быстрее, чем τ. Для $q \ll 1$ (малые конц-ии) ф-лы (1) и (2) имеют вид $\eta/\eta_0 \approx 1 - Q$ (3) и $\tau/\tau_0 \approx 1 - {}^1/_2 Q$ (4), где $Q = q\{\mathrm{ci}(q)\sin(q) - \mathrm{si}(q)\cos(q)\}$. Ф-лы (3) и (4) имеют тот же вид, что и ф-лы, ранее полученные другими методами Фёрстером (Förster T. H., Z. Naturforsch., 1949, 4a, 321) и Галаниным (РЖХим, 1956, 12469). В. Ермолаев

20381. Влияние миграции энергии на флуоресценцию растворов красителей. Лаворель (Effect of energy migration on fluorescence in dye solutions. Lavorel J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 864—869 (англ.)

На основе предположения о диффузии энергии электронного возбуждения в конц. р-ре красителя, вызванной безызлучательной миграцией энергии, рассчитана зависимость от конц-ии отношения интенсивностей флуоресценции $R(c)$ в области сильного перепоглощения и вне ее. Подсчитаны также изменения с конц-ией $R'(c)$ при возбуждении светом различных длин волн. Предполагается, что диффузия молекул мала по сравнению с диффузией энергии. Те же отношения $R(c)$ и $R'(c)$ подсчитаны при предположении, что существует только реабсорбция и вторичная флуоресценция. Зависимость $R(c)$ и $R'(c)$ от конц-ии в этом случае сильно отличается от зависимости, полученной при предположении о миграции энергии, что указывает на эксперим. возможность различать эти два эффекта. Сравнение расчета с экспериментом, проведенным на щел. р-ре флуоресцеина, показало, что среднее расстояние, на которое смещается энергия за время между актом поглощения и излучения благодаря безызлучательному переносу, равно ~ 20 *мμ* для $C = 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, т. е. квант возбуждения успеет побывать в 300 молекулах, задерживаясь в каждой лишь на $3 \cdot 10^{-12}$ сек. Время пребывания энергии в одной молекуле, подсчитанное для данного случая по теории Фёрстера, равно $18 \cdot 10^{-12}$ сек., т. е. энергия обойдет лишь 50 молекул. Автор считает, что димеризация красителя при конц-ии $5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, хотя и снижает точность измерений, но не опровергает сделанных выводов. В. Ермолаев

20382. Влияние образования водородной связи на флуоресценцию π-электронной системы. Матага, Кайфу, Кондзуми (Hydrogen bonding effect on the fluorescence of π-electron system. Mataga Noboru, Kaifu, Yozo, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 115-122 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции р-ров α-нафтола (I), β-нафтола (II) и β-нафтилметилового эфира (III) в *н*-гексане, в присутствии акцепторов протонов (АП) (диоксан, этилацетат, бутилацетат и др.). Найдено, что добавление АП к р-рам I и II приводит к смещению полос поглощения и флуоресценции в сторону длинных волн и небольшому увеличению их интенсивности. В спектрах р-ров III этого не наблюдалось. Отсюда авторы заключают, что наблюдаемые спектральные изменения при добавлении АП обусловлены образованием водородных связей (ВС). Изучение полученных данных показывает, что тенденция к образованию ВС молекул I и II в возбужденных состояниях усиливается. Дополнительная стабилизация в возбужденных состояниях исследованных молекул при образовании ВС объясняется главным образом увеличением миграции электрона из группы ОН на π-орбиты сопряженной системы. В. Алексанян

20383. Сенсибилизованная фосфоресценция и флуоресценция переноса электрона в органических молекулярных соединениях. Чекалла (Sensibilisierte Phosphoreszenz und charge transfer-Fluoreszenz in organischen Molekelverbindungen. Czekalla J.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 20, 467—468 (нем.)

Исследовалась люминесценция мол. соединений (МС) донорно-акцепторного типа, обладающих спектром поглощения, обусловленным переносом электрона между компонентами МС. Время затухания τ люминесценции МС тетрахлорфталевого ангидрида (I) с гексаметилбензолом (II) в р-ре при $+20°$ $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ сек., что хорошо согласуется с силой осциллятора ($f = 0{,}1$) для полосы поглощения переноса электрона данного соединения, если принять квантовый выход свечения равным 0,2. Для комплекса *симм*-тринитробензола с II $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ сек. В обоих случаях имеет место зеркальная симметрия между длинноволновой полосой поглощения и спектром люминесценции МС. Люминесценцию МС автор считает поэтому обусловленной флуоресценцией переноса электрона (процесс, обратный поглощению при переносе электрона). Показана несостоятельность объяснения, данного этому явлению ранее Ридом и Муди (РЖХим, 1955, 31021). Наблюдалась также сенсибилизованная фосфоресценция нафталина в комплексе с I. В отличие от сенсибилизованной фосфоресценции, описанной ранее А. Н. Терениным и В. Л. Ермолаевым (РЖХим, 1957, 36830), поглощение осуществляется не сенсибилизатором, а МС. В. Ермолаев

20384. Спектры флуоресценции и поглощения молекулярных соединений при низких температурах. Перенос энергии в молекулярных соединениях. Чекалла, Бриглеб, Херре, Глир (Fluoreszenz- und Absorptionsspektren von Molekülverbindungen bei tiefen Temperaturen. Energieübergänge in Molekülverbindungen. Czekalla J., Briegleb G., Herre W., Glier R.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 4, 537—546 (нем.)

Измерены спектры поглощения (СП) и флуоресценции (Ф) мол. соединений гексаметилбензола (донор) с восемью различными акцепторами: тетрахлорхиноном, 2,5-дихлорхиноном, тринитробензойной к-той, 2-хлор-1,3,5-тринитробензолом, тринитробензолом, тринитроанизолом, тринитротолуолом и тетрахлорфталевым ангидридом, в р-ре в ди-*н*-пропиловом эфире + + изопентан (3 : 1) при —190°. Описано приспособление для измерения спектров при т-ре жидкого воздуха. Показано, что сдвиг СП переноса заряда, обусловленный различным электронным сродством акцептора, сопровождается аналогичным сдвигом полосы испускания. Поглощение и испускание приближенно зеркально симметричны и приписываются

одному и тому же переходу. Таким образом, Ф указанных мол. соединений объясняется как Ф переноса заряда и никаким образом не связана с фосфоресценцией углеводородного компонента, как это предполагали ранее Рид и Муди (РЖХим, 1955, 31021). Правильность объяснения подтверждается измерениями времени затухания и сенсибилизированной фосфоресценции комплекса тетрахлорфталевого ангидрида с нафталином (см. ссылку). Оба процесса излучения объясняются схемой потенциальных кривых, построенной на основе малликеновской теории переноса заряда. В. Ермолаев

20385. О возможности предсказания колебательных спектров одних соединений по известным спектрам других. Маслов П. Г., Маслов Ю. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 38—53

Предложен новый метод приближенного расчета частот колебаний молекул по частотам колебаний, найденным в спектрах родственных соединений или гомологов по ф-лам типа $\nu^i CHFCl_2 = 0{,}5\,(\nu^i CHCl_3 + \nu^i CHClF_2)$; $\nu^i C_2HFBrCl = (1/3)\,(\nu^i C_2HBr_3 + \nu^i C_2HCl_3 + \nu^i C_2HF_3)$; $\nu^i SeF_6 = 0{,}5\,(\nu^i SF_6 + \nu^i TeF_6)$ и т. п. Вычисленные частоты галоидозамещенных метана, этана, этилена и более сложных соединений хорошо согласуются с экспериментальными. Метод расчета применим также для вычисления обертонов и составных частот. Те же самые расчетные ф-лы использованы для расчета интенсивностей и деполяризаций. Рассчитанные частоты использованы для вычисления термодинамич. функций $C_p\,(E - E_0)/T$, $-(F - E_0)/T$, которые близки к найденным по опытным значениям частот. М. Ковнер

20386. Расчет и интерпретация колебательных спектров нафтенов. I. Циклопропан и гексадейтероциклопропан. Свердлов Л. М., Крайнов Е. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 54—60

Спектры комб. расс. и ИК-спектры C_3H_6 и C_3D_6 (РЖХим, 1956, 77309), использованы для расчета по методу вариации силовых коэф. этих молекул. Приводятся таблицы кинематич. и силовых коэф., наблюденных и вычисленных частот колебаний и коэф. формы колебаний. В результате расчета основные частоты обеих молекул отнесены к представлениям группы симметрии D_{3h} и к колебаниям отдельных связей и углов. Силовые коэф. в координатах симметрии следующие: $A_1'QQ$ 6,2; Qq 0,283; $Q\alpha$ —0,512; qq 8,68; $q\alpha$ 0,085; $\alpha\alpha 1 \cdot E'QQ$ 8; Qq —0,18; $Q\alpha$ 0,432; $Q\beta$ 0,8; qq 8,68; $q\alpha$ 0,085; $q\beta$ 0; $\alpha\alpha$ 0,9; $\alpha\beta$ 0,069; $\beta\beta$ $1{,}2 \cdot E''qq$ 8,58; $q\beta_b$ 0,495; $q\beta_a$ 0; $\beta_b\beta_b$ 0,49; $\beta_b\beta_a$ —0,017; $\beta_a\beta_a$ 0,8. A_2'' qq 8,58; $q\beta$ 0,495; $\beta\beta$ 0,52; A_2' $\beta\beta$ 0,986. A_1'' $\beta\beta$ 1,965. По этим величинам вычислена полная система коэф. влияния. Из последних сделан вывод о характерной особенности циклопропана: прочности связи С—С и угла ССС одинаковы. М. Ковнер

20387. Спектры пламен металлических соединений в инфракрасной области. Лагерквист, Хульдт (Flame spectra of metal compounds in the infra-red. Lagerqvust Albin, Huldt Lennart), Arkiv fys., 1957, 12, № 5, 491—494 (англ.)

Изучались спектры пламен в области 1—15 μ, получаемые введением р-ров хлоридов металлов Cu, La, Ti, V, Cr, Ni, Mn, Fe, Co в ацетиленово-воздушное пламя. В области выше 3,6 μ для большинства исследуемых металлов не обнаружено никаких полос испускания. Была сделана попытка найти колебательный переход 1—0 для основного состояния $^1\Sigma$ BaO, лежащий при 15 μ. Эта полоса не наблюдалась по всей вероятности из-за того, что она очень слаба. Соли V и Cr дают сильную полосу испускания в близкой ИК-области при 1,6 и 2,4 μ. Для Fe получены такие же результаты. Так как в работе был использован прибор с низкой разрешающей силой, то анализ полос проведен не был, однако развитие метода считается перспективным. Е. Москвитина

20388. Измерение времени колебательной релаксации CO за фронтом ударной волны по испусканию в инфракрасной области. Уинзор, Дейвидсон, Тейлор (Measurement of the vibrational relaxation time of CO behind a shock wave by infrared emission. Windsor M. W., Davidson Norman, Taylor Ray), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 315—316 (англ.)

Предложен новый метод исследования процесса колебательной релаксации. Применяя чувствительный детектор из селенида свинца, изучалась скорость нарастания ИК-излучения CO, подвергающегося быстрому нагреванию с помощью ударной волны. Наилучшие результаты достигнуты с помощью отраженной волны. Наблюдался 1 обертон CO в области 2,35 μ. Время релаксации при 1470° K, приведенное к 1 *атм*, равно 19 μсек, что согласуется с величинами, полученными другими методами. Недостаточная чувствительность детектора не позволяет применить метод к более активным молекулам, у которых время релаксации меньше, чем у CO. В. Юнгман

20389. Количественные спектроабсорбционные исследования жидкостей в областях интенсивных колебательных полос. Лисица М. П., Малинко В. Н., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 3, 52—54

Предложен метод измерения интенсивности поглощения жидкостей в ИК-области спектра с применением двух пар кювет. 1-я пара характеризуется очень малыми толщинами (определяемыми степенью сжатия пластинок), не поддающимися точному измерению, 2-я — толщинами порядка 7 μ и выше, легко поддающимися измерению. В расчетах учитывается различие в поглощении каждой пары кювет, что позволяет исключить влияние отражения. Обе пары используются для измерения коэф. поглощения (K) на краях полосы, когда значения K не превышают 2000 $см^{-1}$. Тогда, зная различие толщин 2-й пары кювет, d, можно определить различие толщин 1-й пары d (эф.) по ф-ле; $d^{-1}\ln(I_1/I_2) = d\,(эф.)^{-1}\ln(I_1'/I_2')$ (величины I_1, I_2 и I_1', I_2' — интенсивности света, прошедшего через 1-ю и 2-ю кюветы соответственно для 1-й и 2-й пары). Знание d (эф.) позволяет определить значение K по всему контуру полосы поглощения. Рассмотрена также возможная ошибка, возникающая за счет экстраполяции найденного значения d (эф.) на всю полосу. При помощи описанного метода измерена кривая поглощения CCl_4 вблизи 12 μ. В. Александян

20390. Инфракрасные спектры поглощения газов при большой толщине поглощающего слоя. Баршевиц (Spectres d'absorption infrarouge des gaz sous grandes épaisseurs. Barchewitz M. P.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 6, S31—S32 (франц.)

При использовании многоходовой кюветы удалось получить эффективную толщину газового слоя в 100—200 *м*. Для N_2O получен ряд полос, соответствующих переходам малой интенсивности: $00^00 \rightarrow v_1 v_2^{1} v_3$, а также $01^10 \rightarrow v_1\,(2p+1)^1\,v_3\,(\pi - \pi)$; $01^1O \rightarrow v_1\,(2p+2)^0\,v_3\,(\pi \rightarrow \Sigma^+)$; $01^10 \rightarrow v_1\,(2p+2)^2\,v_3\,(\pi \rightarrow \Delta)$. См. также РЖХим, 1956, 31689. Ю. Егоров

20391. Многоядерные карбонилы металлов. III. Исследование тетракарбонила железа с помощью инфракрасных спектров. Дал, Рандл (Polynuclear metal carbonyls. III. Infrared analysis of iron tetracarbonyl. Dahl Lawrence F., Rundle R. E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 323—324 (англ.)

Получены ИК-спектры $[Fe(CO)_4]_3$ (I) для р-ра, для дисков из KBr и для монокристалла в поляризован-

ном свете. В спектре в KBr обнаружено расщепление полосы 1800 *см*$^{-1}$ в дублет и рост интенсивности полос 1800 и 2000 *см*$^{-1}$ по сравнению с р-ром. В спектре монокристалла имеется очень сильная полоса 1875 *см*$^{-1}$ с преимущественным поглощением при электрич. векторе, перпендикулярном тригон. кольцам (часть II, РЖХим, 1958, 7015). Авторы полагают, что эта интенсивная полоса не является обертоном или комбинационной, а указывает, так же как и отличие между спектрами р-ра и твердого I, на наличие ассоциации между несколькими атомами Fe через мостики >C=O или другим путем. М. Дяткина

20392. **Влияние растворителя и водородной связи на инфракрасные спектры поглощения органических соединений. I. Влияние растворителя на неплоские деформационные колебания С—Н бензола и некоторых его монопроизводных. II. Влияние водородной связи на неплоские деформационные колебания С—Н фенола. О и** (有機化合物の赤外線吸收スペクトルに及ぼす溶媒効果と水素結合の影響. 第1報. ベンゼン及びその二,三のモノ置換體のCH面外變角振動吸收に及ぼす溶媒効果. 第2報. フエノールのCH面外變角振動吸收に及ぼす水素結合の影響. 大井尙文), 藥學雜誌, Якутаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 501—504, 504—506 (японск.; рез. англ.)

I. Показано, что р-ритель оказывает заметное влияние на неплоские колебания С—Н бензола, фенола и анизола. Смещение полос поглощения не зависит от ε_D, но зависит от ε, причем большему значению ε р-рителя соответствует большее смещение полосы поглощения в высокочастотную область. ИК-спектры хлор- и нитробензола имеют поглощение в области 650—900 *см*$^{-1}$, которое, по мнению автора, не связано с неплоским колебанием С—Н. Смещение полос поглощения вследствие влияния р-рителя различно для каждой полосы. Это различие может быть использовано для идентификации наблюдаемых полос.

II. Исследовано влияние водородной связи (ВС) на неплоские деф. кол. С—Н фенола. Полоса поглощения, соответствующая этому колебанию, смещается в сторону бо́льших частот при увеличении конц-ии акцептора протонов в р-ре фенола в CS_2. Величина смещения соответствует силе ВС между двумя компонентами. Влияние ВС значительно больше при отсутствии инертного р-рителя. Резюме автора

20393. **Инфракрасные спектры и строение лейконовой кислоты и трихиноила. Персон, Вильямс** (Infrared spectra and the structures of leuconic acid and triquinoyl. Person Willis B., Williams Dale G.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1017—1018 (англ.)

Получены ИК-спектры лейконовой к-ты (I) и трихиноила (II). Отсутствие характеристич. поглощения группы C=O в области 1500—1800 *см*$^{-1}$ в спектрах I и II показывает, что все карбонильные группы в них полностью гидратированы. Это доказывается также близостью спектров I и II к спектру хлоралгидрата. В спектрах всех трех молекул имеются частоты, характерные для ОН-групп вторичных спиртов. В. Головнер

20394. **Влияние некоторых заместителей, способных к мезомерии, на асимметричные валентные колебания NO_2 ароматических нитросоединений. Франк, Хёрман, Шейбе** (Einfluss einiger mesomeriefähiger Substituenten auf die asymmetrische NO_2-Valenzschwingung aromatischer Nitroverbindungen. Franck Burchard Hörmann Helmut, Scheibe Sigrid), Chem. Ber., 1957, 90, № 3, 330—338 (нем.)

Получены ИК-спектры поглощения ряда производных нитробензола, спрессованных с KBr и в р-рах CCl_4 и $CHBr_3$, и определена зависимость частоты асим. вал. кол. группы NO_2 (1490—1560 *см*$^{-1}$) от положения и природы заместителя. Путем сопоставления спектров поглощения *о*-, *м*- и *п*-нитро-N,N-диметиланилинов, нитроанилинов, нитроанизолов и нитробензолов установлены 4 группы характеристич. частот, зависящих от типа нитросоединения: *A*, область 1540—1565 *см*$^{-1}$, сильный электроотрицательный заместитель находится в пара-положении по отношению к NO_2 или NO_2 не лежит в плоскости бензольного кольца; *B*, 1520—1548 *см*$^{-1}$, NO_2 копланарна к бензольному кольцу; *C*, 1510—1525 *см*$^{-1}$, основная группа в орто-положении к NO_2; *D*, 1490—1510 *см*$^{-1}$ донор электронов в пара-положении к NO_2. Для соединений, имеющих несколько групп NO_2, дано следующее отнесение частот ν_a (NO_2) к различным группам (*см*$^{-1}$): 2,4-динитро-N,N-диметиланилин *A* 1540, *C* 1515, *D* 1498; 2,6-динитро-N,N-диметиланилин *A* 1551, *C* 1519; 2,4-динитро-N-метиланилин *B* 1535, *C* 1522, *D* 1496; 2,4,6-тринитро-N-метиланилин *B* 1532, *C* 1516; 1,3-*бис*-метиламино-4,6-динитробензол *B* 1540; 1,3-*бис*-метиламино-2,4,6-тринитробензол *A* 1554, *B* 1538, *C* 1508, *D* 1493; 2,4-динитроанилин *C* 1524, *D* 1498; 2,4,6-тринитроанилин *B* 1531; 2,4-динитроанизол *C* 1552, *D* 1490; 2,4,6-тринитроанизол *B* 1546, *D* 1480?; 2,4-динитрофенол *B* 1537, *C* 1520, *D* 1481?; 2,4,6-тринитрофенол *B* 1536, *C* 1518; 2-нитрорезорцин *B* 1546; 2,4,6-тринитрорезорцин *B* 1546, *D* 1478?; 2,4,6-тринитро-*м*-крезол *B* 1543, *C* 1519; *симм*-тринитробензол *B* 1548; 1,3,5-тринитротриметилбензол *B* 1548. Подробно обсуждается возможное взаимодействие между группами NO_2 и различными заместителями (стерич. препятствия, поляризация, водородная связь и конъюгация). Е. Покровский

20395. **Алициклические соединения с четвертичным атомом углерода. IV. Явления сопряжения в 1-карбэтоксициклопропанспироцикланах. Шюрдоглу, Лон, Пулманс. V. Синтез и ИК-спектры некоторых 2-карбэтокси-1-оксациклопропанспироцикланов. Шюрдоглу, Матьё, Боде, Дельсемм, Station, Тюльен** (Composés alicycliques à carbone quaternaire. IV. Phénomène de conjugaison chez les 1-éthoxycarbonyl-cyclopropane-spiro-cyclanes. Chiurdoglu G., Laune J., Poelmans M. V. Synthèse et spectres infra-rouges de quelques 2-éthoxycarbonyl-1 - oxacyclopropane - spiro-cyclanes. Chiurdoglu G., Mathieu M., Baudet R., Delsemme A., Planchon M., Tullen P.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 3-4, 257—269, № 7-8, 664—674 (франц.)

IV. Действием $N_2CH_2COOC_2H_5$ на алкилцикланы (I) с последующей циклизацией продуктов конденсации получен ряд 1-карбэтоксициклопропанспироцикланов (II) и изучены их свойства. Исходные I получены следующими способами. 1. По методу Валлаха (Wallach O., Ann., 1909, 365, 255) получены изопропилиденциклопентан и изопропилиденциклогексан. 2. Отщеплением HJ от йодметилпентана и йодметилгексана (Фаворский А. Е., Боргманн И. И., Ж. Физ. хим. о-ва, 1906, 38, 1062), а также пиролизом соответствующих ацетатов (Wibaut J. P., Van Pelt A. J., Recueil trav. chim., 1938, 57, 1055) получены соответственно метиленциклопентан и метиленциклогексан. Исходя из тетрабромнеопентила (Muray M. J., Stevenson E. N., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 314, 382) получен метиленциклобутан. Этилиденциклопентан (III) получали по методам 1 и 2 вместе с образующимся при этом винилциклопентанолом. Приведены спектры комб. расс. I. В качестве исходных в-в для получения II использованы также β-пинен и камфен. Превращение I в II осуществлялось по известной методике (Buchner E., Weigand, Ber., 1913, 46, 759) с использованием инертных р-рителей (метилциклогексан, пинан и т. п.),

выход 65—80%. Этим способом синтезированы (приведены в-во, т. кип. в °С/33 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}); 1-карбэтоксициклопропанспироциклобутан 104—106, 1,4510, 0,9890; 1-карбэтоксициклопропанспироциклопентан 110—112, 1,4548, 0,9868; 1-карбэтокси-2-метилциклопропанспироциклопентан 118—119, 1,4615, 0,9850; 1-карбэтоксициклопропанспироциклогексан 123—125, 1,46135, 0,9869; 1-карбэтокси-2,2-диметилциклопропанспироциклогексан 114—116/4 *мм*, 1,46880, 0,9683; 5,5-диметил-1-карбэтоксициклопропанспиро-[1,1,3]$^{(4,6)}$-бициклогептан 140—141/14 *мм*, 1,48127, 0,99676; 8,8-диметил-1-карбэтоксициклопропанспиро-[1,2,2]$^{(4,7)}$-бициклогептан 116—118/3 *мм*, 1,47961, 1,0020. Изучены спектры комб. расс. II. В спектрах наблюдаются полосы, характерные для четвертичного С-атома и циклопропанового ядра. Установлено, что значение ν(C=O) для карбэтоксигруппы в α-положении к циклопропановому ядру снижено до 1724 ± 2 *см*$^{-1}$ (вместо обычного 1733 *см*$^{-1}$ для карбэтоксициклогексана). Это, по мнению авторов, указывает на возможность сопряжения вследствие ненасыщ. характера циклопропановой структуры и гибридизации С-атомов в циклопропане.

V. По методу Дарзана из циклобутанона, циклопентанона, циклогексанона (IV), 2-метил-IV, 3-метил-IV, и 4-метил-IV с $ClCH_2COOC_2H_5$ получены следующие глицидные эфиры (приведены т-ра кипения в °С/*мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$): 2-карбэтокси-1-оксациклопропанспироциклобутан (V) 106—107/12; 1,0350; 1,4316; 2-карбэтокси-1-оксациклопропанспироциклопентан (VI) 110—111/11; 1,0689; 1,4562; 2-карбэтокси-1-оксациклопропанспироциклогексан (VII) 119,8 ± 0,3/10; 1,0553; 1,46026; 2-метил-VI (VIII) 76—77/1,4; 1,0553; 1,4602; 2-метил-VII (IX) 86/0,1; 1,0350; 1,4590; 3-метил-VII 157 ± 0,5/44; 1,0386; 1,4627; 4-метил-VII 155 ± 0,5/44; 1,0330; 1,4600; 5-метил-VII (X) 154 ± 0,5/44; 1,030; 1,4580. Выходы чистых эфиров составили 36—54%. Изучены ИК-спектры V — X, а также ИК-спектры 2-карбэтоксиоксациклопропана (XI), 3-метил (XII), 2-карбокси-1-оксациклопропанспироциклогексана (XIII) и Na-соли XIII (приведены кривые). Приведены частоты спектров комб. расс. VI, VIII и IX. Установлено наличие удвоения характеристич. частот карбонильной группы (1730 *см*$^{-1}$ и 1750 *см*$^{-1}$) в ИК-спектре всех исследованных соединений, за исключением XI и Na-соли XII. Часть III см. РЖХим, 1957, 22906. В. Антонов

20396. Инфракрасные спектры ацетатов сахаров в растворе. Исбелл, Смит, Крейц, Фраш, Мойер, Стюарт (Infrared spectra of sugar acetates in solution. Isbell Horace S., Smith Francis A., Creitz E. Carroll, Frush Harriet L., Moyer Joseph D., Stewart James E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 1, 41-78 (англ.)

Сняты 56 кривых поглощения в области 700—5000 *см*$^{-1}$ ацетилированных моносахаридов, метилгликозидов, метилортоацетатов, сахаров со свободным гликозидным гидроксилом, оксопроизводных, полиолов и дисахаридов в р-рах CCl_4, CS_2, $CHCl_3$ и диоксана. Для некоторых в-в указаны длины волн максимумов и мол. коэф. поглощения. Обсуждаются конформации пиранозового кольца и другие структурные особенности указанных соединений. Частоты вал. кол. связей OH, CH, C=O, деф. кол. групп CH_3 и вал. кол. связей C—O ацетильных групп расположены соответственно в областях 4000—3125, 3125—2857, 1818—1667, 1493—1333 и 1250—1220 *см*$^{-1}$. Полностью ацетилированные моносахариды с аксильной гликозидной ацетатной группой имеют интенсивную полосу поглощения при 8,63 ± 0,04 μ и слабую при 8,87 ± 0,06 μ. При экваториальном расположении этой группы полоса 8,63 μ слабая, а 8,87 μ более интенсивная. Для ацетилированных метилгликозидов с метоксильной группой в аксиальном положении характерно поглощение при 8,33 ± 0,02 μ и 8,80 ± 0,05 μ. Это поглощение отсут[ствует] в случае экваториального положения групп[ы]. Пиранозоацетаты пентоз и рамноз дают резкое погло[щение] при 8,0 μ, слабо выраженное в случаях гексоз [и] высших сахаров. М. Ковне[р]

20397. Интенсивности линий в спектрах комбина[ционного] рассеяния веществ-эталонов. Алекса[нян] В. Т., Стерин Х. Е., Оптика и спектроскопи[я], 1957, 2, № 5, 562—567

Проведены тщательные многократные измерен[ия] интенсивностей некоторых линий комб. расс. в-[в], используемых в качестве эталонов при проведен[ии] мол. анализа: циклогексана (I), метилциклогекса[на] (II), циклопентана (III), бензола (IV), толуола (V) и CCl_4 (VI). Получены следующие результаты: I линия 427 *см*$^{-1}$ (I = 15 ± 1,2), 802 (250, принято [в] качестве стандарта), 1029 (105 ± 5,9), 1158 (25 ± 2,5), 1267 (90 ± 4,5), 1445 (85 ± 5); II 408 (19 ± 1,9), 44[…] (30 ± 3,3), 546 (27 ± 2,7), 770 (115 ± 3,5), 845 (31 ± 3,1), 974 (26 ± 1,2), 1033 (47 ± 1,5), 1164 (28 ± 1,8), 125[…] (25 ± 1,6), 1266 (35 ± 3,2), 1443 (52 ± 2,4), 1460 (50 ± 2,4); III 889 (150 ± 7,5), 1031 (45 ± 3,0), 1449 (42 ± 2,1); IV 992 (1200 ± 58); V 521 (96 ± 6,3), 623 (50 ±5), 786 (250 ± 12,5), 1004 (500 ± 27), 1031 (120 ± 7,5), 1211 (110 ± 6,3), 1586 (44 ± 5), 1605 (90 ± 7,5); VI 21[…] (340 ± 23), 314 (390 ± 28), 459 (400 ± 27), 760 (72 ± 7), 790 (71 ± 6). Найдено, что стандартная ошибка опре[деления] интенсивности наиболее ярких линий соста[вляет] 2—5% и обусловлена главным образом неопре[деленностью] при измерении фона. Увеличение ошибо[к] у более слабых линий (7—10%) связано с возраст[анием] роли последнего фактора. В. Алексан[ян]

20398. Спектры комбинационного рассеяния, [и]нтерпретация и силовые постоянные $BH_3C[O]$ и BD_3CO. Тейлор (Raman spectra, vibration[al] assignments, and force constants for BH_3CO an[d] BD_3CO. Taylor Robert Cooper), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1131—1135 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. жидких BH_3CO [и] BD_3CO при −80°. Даны следующие отнесения часто[т] к нормальным колебаниям группы симметрии C_3[…] (на 1-м месте частота BH_3CO, на 2-м — BD_3CO в *см*$^{-1}$): 2380, 1678 (ν_1, a_1, вал. BX), 2169, 2169 (ν_2, a_1, вал. CO), 1073, 860 (ν_3, a_1, деф. BX), 692, 619 (ν_4, a_1, вал. BX), 2434, 1825 (ν_5, e, вал. BX), 1101, 808 (ν_6, e, деф. BX), 816, 706 (ν_7, a_1, деф. B—C—O), 317, 264 (ν_8, e, деф. B—C—O). Из найденных частот методом Вильсо[на] определены значения силовых постоянных. Средн[ее] отклонение рассчитанных значений частот от опыт[ных] не превышает 0,3%. В. Алексан[ян]

20399. О комбинационных частотах в област[и] 3000 *см*$^{-1}$ уксусной кислоты. Кукурезян[у] (Asupra frecvenţelor Raman în domeniul 3000 cm^{-1} ale acidului acetic. Cucurezeanu I.), Bul. ştiin[ţ]. Acad. RPR. Sec. mat. şi fiz., 1957, 9, № 1, 187—19[…] (рум.; рез. русск., франц.)

Автор различными методами установил правильно[е] толкование дублета 2990—3020 *см*$^{-1}$ уксусной к-ты, приписав его радикалу CH_3, а не группе OH циклич. димера, как это ошибочно считает Батуев (Докл. АН СССР, 1948, 59, 1117). Также показано, что широка[я] полоса в этой области (3000 *см*$^{-1}$) принадлежит [не] группе OH полимера, а группе OH циклич. димера.

Из резюме автор[а]

20400. Колебательные спектры алкилпроизводны[х] сернистой кислоты. II. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры поглощени[я] метилсульфохлорида. III. Спектр комбинационно[го] рассеяния хлорида этилсульфоновой кислоты, спект[ры] комбинационного рассеяния и инфракрасный спектр поглощения калийэтилсульфоната. Зимон, Кригсман, Дуц (Schwingungsspektren von Alkylderivate[n]

der Schwefligen Säure. II. Mitteil. Raman- und IR-Spektren des Methansulfonsäurechlorids. III. Mitteil. Raman-Spektrum des Äthansulfonsäurechlorids und Raman- und IR-Spektrum des Kaliumäthansulfonates. Simon Arthur, Kriegsmann Heinrich, Dutz Hubert), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1883—1886, 1990—1994 (нем.)

II. Получены спектр комб. расс. и ИК-спектр поглощения CH_3SO_2Cl. Наблюдаемые линии в спектре комб. расс. интерпретированы следующим образом (симметрия молекулы C_s): 259 и 292, деф. кол. скелета, 379 симм. ν (S — Cl), 493 деф. кол. скелета, 544 δ (SO), 754 симм. ν (C — S), 975 непл. деф. кол. CH, 1175 симм. ν (S — O), 1324 симм. δ (CH_3), 1372 несимм. ν (S — O), 1415 симм. и несимм. δ (CH_3), 2937 и 3020 симм. ν (CH_3), 3044 несимм. ν (CH_3).

III. Получены спектры комб. расс. водн. р-ров $C_2H_5SO_2Cl$ (I) и $C_2H_5SO_3K$ (II), кристаллич. II и $C_2H_5SO_3K \cdot 2H_2O$ (III), а также ИК-спектр III. Сопоставление спектров позволило отнести к этильным группам следующие частоты (*см*$^{-1}$): в I 412, 783, 976, 1060, 1232, 1281, 1406, 1457, 2883, 2927, 2947, 2988, 3042; в II 392, 991, 1425, 1465, 2836, 2894, 2944, 2984; в III 399, 987 (ИК-), 1225 (ИК-), 1255 (ИК-), 1425, 1460, 2833, 2875, 2928, 2967, 2988 (ИК-). Указывается, что ион $C_2H_5SO_3^-$ имеет симметрию C_{3v}. Его характерные частоты: (для II) 528 и 580 (δ (SO)), 1045 (ν (S — O) *A*), 1192 (ν (S — O), *E*). Симметрия I вероятно C_s. При переходе от II к кристаллич. II и III наблюдаются небольшие смещения частот и их расщепление (1045 *см* II расщепляется на 1053 и 1062 *см*$^{-1}$). Объяснение этих явлений аналогичное метилпроизводным. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 16800. Ю. Егоров

20401. **Частота линии 3,3 аммиака. Мацуура, Сугиура, Хатояма** (Frequency of the ammonia (3,3) line. Matsuura Kiyokata, Sugiura Yoshikazu, Hatoyama Geogre M.), Phys. Rev., 1957, 106, № 3, 607 (англ.)

Методом поглощения измерена частота линии 3,3 инверсионного спектра аммиака. Получено значение $f = 23870129{,}31 \pm 0{,}05 \pm 0{,}10$ *кгц*, что в пределах точности измерений согласуется с величиной, полученной с помощью мол. генератора (РЖХим, 1956, 29422), и не согласуется с данными, полученными Симода (РЖФиз, 1956, 79). Н. Померанцев

20402. **Точная частота инверсионной линии 3,3 аммиака. Симода** (Precise frequency of the 3,3 inversion line of ammonia. Shimoda Koichi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 5, 558 (англ.)

Различие на 1,63 *кгц* в частоте инверсионной линии 3,3 аммиака, измеренной в спектре поглощения ($\nu = 23870131{,}5 \pm 0{,}05$ *кгц*) (РЖФиз, 1956, 79) и исследованной с помощью мол. осциллятора ($\nu = 23870129{,}42 \pm 0{,}05 \pm 0{,}12$ *кгц*) (РЖХим, 1956, 29422), объясняется различной интенсивностью квадрупольных сверхтонких переходов $\Delta F_1 = 0$, $F_1 = 2$, 3 и 4. В поглощении отношение компонент $F_1 = 3$, 4 и 2 инверсионной линии 3,3 аммиака равно 7 : 9 : 5, и средняя взвешенная частота линии с неразрешенной сверхтонкой структурой совпадает с несмещенной линией. В микроволновом мол. генераторе фокусирующая сила пропорциональна M^2 и отношение интенсивностей линий $F_1 = 3$, 4 и 2 равно 45 : 37 : 2, что дает сдвиг эмиссионной линии $\Delta\nu = -0{,}48 \pm 0{,}12$ *кгц*. В микроволновом мол. осцилляторе частотный сдвиг линии зависит от условий работы и равен −1,6 *кгц* вблизи порога чувствительности и −0,7 *кгц* вблизи предела насыщения. Т. Бирштейн

20403. **Микроволновой спектр хлористого этила. Уагнер, Дейли** (Microwave spectrum of ethyl chloride. Wagner Roseltin S., Dailey B. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1588—1593 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследован спектр $C_2H_5Cl^{35}$ (I), $C_2H_5Cl^{37}$ (II), *транс*-$CH_2DCH_2Cl^{35}$ (III) и *гош*-$CH_2DCH_2Cl^{35}$ (IV) в диапазоне 19—31 *кМгц* (переходы A типа $1 \to 2$ и $2 \to 3$). Найдено (в *Мгц*): I B = 5493,8; C = 4962,3; II B = 5379,1; C = 4867,1; III B = 5098,8; C = 4637,5; IV B = 5297,6; C = 4784,9, что с точностью до 4 *Мгц* согласуется со следующей моделью молекулы d_{CC} 1,5495 ± 0,0005 A; d_{CH} 1,101 ± 0,003 A; d_{CD} 1,090 ± ± 0,003 A; d_{CCl} 1,7785 ± 0,0003 A; ∠HCH 110°00′ ± 30′; ∠CCCl 110°30′ ± 2′; равновесной конфигурацией является *транс*-конфигурация. Исследование квадрупольной сверхтонкой структуры переходов разрешенной для всех переходов позволило получить: eqQ_m (вдоль оси, близкой к оси симметрии, в *Мгц*): —48,85; —38,56; —49,45; —47,14; η: 0,437; 0,420; 0,414; 0,476 для I—IV соответственно. Отсюда *eqQ* вдоль связи C—Cl^{35} равно —70,07 *Мгц* и вдоль связи C—Cl^{37}— —55,03 *Мгц*. Величина квадрупольного взаимодействия свидетельствует о 25% ионного характера связи C—Cl. Наблюдались сателлиты линий $1 \to 2$ I в 1-м возбужденном состоянии крутильных колебаний. По изменению интенсивности при комнатной т-ре определена частота крутильных колебаний I 236 ± 40 *см*$^{-1}$ и высота барьера внутреннего вращения 3,4 ± 0,6 *ккал/моль*. Т. Бирштейн

20404. **Микроволновой спектр бромистого этила. Уагнер, Дейли, Солимен** (Microwave spectrum of ethyl bromide. Wagner Roselin S., Dailey B. P., Solimene N.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1593—1596 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследован спектр бромистого этила в диапазоне 20—30 *кМгц*. Наблюдались переходы $2_{12} \to 3_{12}$, $2_{21} \to 3_{22}$, $2_{20} \to 3_{21}$ и $3_{13} \to 4_{14}$ в $CH_3CH_2Br^{79}$ (I) и $CH_3CH_2Br^{81}$ (II). Найдено (в *Мгц*): I B=3804,5; C=3522,5; $b = -0{,}00487949$; II B=3781,5; C=3503,0; $b = -0{,}00522977$, что с точностью до 2 согласуется со следующими значениями параметров молекул: I, II $d_{CC} = 1{,}5495 \pm 0{,}0005$ A (предполагалось в соответствии с d_{CC} CH_3CH_2Cl); $d_{CH} = 1{,}110 \pm 0{,}005$ A; $d_{CBr} = 1{,}9400 \pm 0{,}0004$ A; ∠CCH = ∠HCH = 110° 00′ ± ± 30′; ∠CCBr = 110°30′ ± 2′. Каждая линия вращательного перехода содержала 4 компоненты $\Delta F = 1$, обусловленные квадрупольным взаимодействием ядра Br^{79} или Br^{81}. Найдено: I оси почти симметричного волчка $eqQ_m = 416{,}5$ *Мгц* (вдоль оси, близкой к оси симметрии); $\eta = 0{,}2913$; $eqQ = 537{,}5$ *Мгц* (вдоль связи C—Br); II $eqQ_m = 349{,}1$; $\eta = 0{,}2938$; $eqQ = 450{,}9$; $Q^{79}/Q^{81} = 1{,}192$. Значения *eqQ* соответствуют 12% ионного характера связи для I и 18% для II. Переходы $2_{11} \to 3_{12}$, $3_{12} \to 4_{13}$ в I и II имели аномальную сверхтонкую структуру, не описываемую 1-м и 2-м приближениями теории квадрупольного взаимодействия и, возможно, связанную с взаимодействием заторможенного вращения с квадрупольными уравнениями энергии. Наблюдались сателлиты линии $2_{11} \to 3_{12}$ в возбужденном состоянии крутильных колебаний. По интенсивностям определена частота крутильных колебаний 202 *см*$^{-1}$ и высота барьера внутреннего вращения 2,80 ± 0,5 *ккал/моль*. Т. Бирштейн

20405. **Применение приближенной волновой функции *F*-центра. Магнитные взаимодействия в KCl, проявляющиеся в сверхтонкой структуре. Эйдриан** (Application of an approximate *F*-center wave function. Magnetic hyperfine interactions in KCl. Adrian F. J.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1356—1357 (англ.)

20406. **Установление структуры методом ядерного квадрупольного резонанса. II. Тетрабромид олова.**

Симомура (Structural investigation by means of nuclear quadrupole resonance. II. (Tin tetrabromide). Shimomura Kenji), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 6, 657—667 (англ.)

Описаны метод и аппаратура для анализа кристаллов с помощью ядерного квадрупольного резонанса, основанный на измерении интенсивности и числа компонент квадрупольного спектра в зависимости от направления внешнего магнитного поля. Метод применен к молекуле $SnBr_4$. Измерены углы между связями. Установлено, что молекула является почти точным тетраэдром. Параметр асимметрии тензора градиента электрич. поля меньше 0,025. Кристалл имеет моноклинную симметрию, одна из связей Sn—Br перпендикулярна к оси *b* (ось симметрии 2-го порядка), 2 другие образуют с осью *b* равные углы. Предполагается наличие двух молекул в элементарной ячейке. При изучении квадрупольных спектров при 196 и 283° K обнаружено наличие β-фазы с кубич. или гексагон. симметрией кристалла. Часть I см. РЖХим, 1958, 3582 — В. Бендерский

20407. Обнаружение парамагнитного резонанса вдоль направления поляризующего поля. Уитфилд, Редфилд (Paramagnetic resonance detection along the polarizing field direction. Whitfield G., Redfield A. G.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 918—920 (англ.)

Для проверки применимости уточненных ур-ний Блоха—Гарстенса (Bloch F., Phys. Rev. 1946, **70**, 460, РЖФиз, 1955, 5041) к электронному парамагнитному резонансу наблюдалось вызванное поляризованным по кругу в плоскости *xy* высокочастотным (21 *Мгц*) магнитным полем изменение намагниченности ΔM_z в твердом дифенилпикрилгидразиле. Получены кривые зависимости ΔM_z от величины вращающегося поля H_1 и статич. поля H_z; поле H_z изменялось от —10 до 20 *гс*. В катушке с осью $\parallel H_z$ индуцировалась э. д. с. путем периодич. выключения H_1 с частотой 280 *гц*. Полученные кривые $\Delta M_z(H_1)$ и $\Delta M_z(H_z)$ согласуются только с уточненными ур-ниями, учитывающими релаксацию по отношению к мгновенному значению поля H_z+H_1. Согласно предсказаниям теории, $M_z \neq 0$ при $H_z=0$. Наблюдался отрицательный резонансный пик, обусловленный примесью (10%) вращающегося в обратном направлении поля H_1. Положение этого пика определяется условием $\gamma H_z = \omega - (4\omega^2 - \gamma^2 H_1)^2$, заменяющим обычно принимаемое $H_z = -\omega/\gamma$. — У. Копвиллем

20408. Протонная релаксация в смесях H_2O—D_2O, содержащих парамагнитные ионы. Ривкинд А. И., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 239—240; Поправка, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 2, 238

Измерены продольные времена релаксации протонов T_1 в р-рах $MnCl_2$ 0,003 *M* $Cr(NO_3)_3$ 0,005 *M*, $Cu(NO_3)_2$ 0,03 *M* и $CoSO_4$ 0,25 *M*, причем содержание релаксирующих ядер H^1 изменялось в широких пределах за счет частичной замены обыкновенной воды H_2O тяжелой водой D_2O. При уменьшении конц-ии протонов наблюдалось сильное удлинение времени T_1, при замене в р-рах 90% всего кол-ва протонов дейтронами T_1 возрастало более чем на порядок величины. T_1 в парамагнитных р-рах определяется дипольными магнитными взаимодействиями между парамагнитными ионами и протонами р-рителя, но при замене молекул H_2O на D_2O существенно не меняются ни структура р-ров, ни локальные магнитные поля, создаваемые ионами. Обнаруженный эффект объясняется выравниванием спиновой т-ры в ближайшем окружении парамагнитных ионов в результате хим. обмена протонами между молекулами воды через постоянно образующиеся и разрывающиеся водородные связи. Замена обычной воды на тяжелую замедляет протонный обмен, что приводит к росту T_1. Это объяснение согласуется с ранее высказанным автором предположением (РЖХим, 1956, 6161) об устойчивости гидратной атмосферы в ближайшем окружении парамагнитных ионов. Измерения производились при комнатной т-ре и постоянном магнитном поле $H_0 \approx 2300$ *э*. (Поправка учтена). — Б. Кочелаев

20409. Насыщение и время релаксации электронного парамагнитного резонанса в обугленном сахаре. Иберсфельд, Эрб (Saturation et temps de relaxation dans la résonance paramagnétique électronique des charbons de sucre. Uebersfeld Jean, Erb Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2043—2044 (франц.)

Опровергнута гипотеза (РЖХим, 1958, 7073), согласно которой убывание интенсивности резонансного поглощения при убывании давления O_2 (*P*) над углем обусловлено р-цией между O_2 и парамагнитными центрами. Данный эффект обусловлен насыщением резонанса из-за возрастания времени спин-решеточной релаксации T_1 по мере убывания *P*. Это подтверждает существование механизма релаксации свободных спинов в угле вследствие действия на них O_2. В обугленном при т-ре < 550° сахаре $T_2 << T_1$ и не зависит от *P* (T_2 — время спин-спиновой релаксации). — У. Копвиллем

20410. Влияние внутримолекулярного взаимодействия на дипольные моменты. I. II. Тютюлков, Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 1, 37-40, 41-44 (рез. нем.)

I. Исследовао отклонение от правила векторной аддитивности вследствие внутримолекулярного взаимодействия. С каждой хим. связью сопоставляют модель одноэлектронного одномерного осциллирующего диполя. Взаимодействие связей рассматривается как возмущение. В первом приближении теории возмущений рассчитан дипольный момент системы двух диполей p_1 и p_2 с учетом их индукционного взаимодействия. Расчет по выведенным ф-лам дает для кротонового альдегида (*транс*-форма) $p = 3{,}1$ *D*, опытные значения 3,54 и 3,67 *D*.

II. Расчет дополнен учетом обменного взаимодействия электронов, приводящего к 2-кратному вырождению состояния системы. Рассчитанный дипольный момент *транс*-формы кротонового альдегида 3,37 *D*. — Е. Никитин

20411. Форма молекул и свобода вращения в тетрагалогензамещенных метанах в твердом состоянии. Миллер, Смит (Molecular shape and rotational freedom in the tetrahalogenated methanes in the solid state. Miller Robert C., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 20—24 (англ.)

Исследована диэлектрич. проницаемость ε′ CCl_3Br (I), CF_2Cl_2 (II), CF_2Br_2 (III), CF_2BrCl (IV), CF_3Br, CF_3Cl, CCl_3Br (V), CBr_3Cl, CCl_3F и CBr_3F в жидком и кристаллич. состояниях в широком интервале т-р на частоте 5 *кгц*. Приведены т-ры вращательных переходов, определенные как точки аномалий на кривых ε′ = ε′(*T*). Для I и V измерена также температурная зависимость уд. объема и из измеренной кажущейся ε′ вычислена истинная ε′. В I, где ван-дер-ваальсовы радиусы галогенов мало (всего на 9%) отличаются друг от друга, имеет место значительная свобода вращения в интервале между т-рой плавления и т-рой вращательного перехода. Напротив, в II—IV, где ван-дер-ваальсовы радиусы галогенов сильно (на 31—44%) отличаются друг от друга, ε′ ниже т-ры плавления резко падает, что указывает на отсутствие вращательной свободы. В молекулах типа CX_3Y возможно вращение вокруг оси C—Y, которое может, однако, сказаться на ε′ только за счет появления прецессионного движения. — О. Птицын

20412. **Молекулярная поляризация и дипольные моменты тетрахлорида титана, тетрахлорида олова и тетрайодида олова в неполярных растворителях.** Турки, Риэк (The molecular polarisations and apparent dipole moments or titanium tetrachloride, tin tetrachloride and tin tetraiodide in non-polar solvents. Tourky A. R., Rizk H. A.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 29—34 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 13550.

20413. **К вопросу о карбонилах металлов. 75. Дипольные моменты металлкарбонильных соединений.** Вейсс (Über Metallcarbonyle. 75. Dipolmomente von Metallcarbonylverbindungen. Weiss Erwin), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 287, № 4-6, 223—235 (нем.)

Измерены дипольные моменты μ (в D) для $Fe(CO)_5$ (I) $C_5H_5V(CO)_4$ (II), $C_5H_5Mn(CO)_3$ (III), $C_5H_5Co(CO)_2$ (IV), $Fe(CO_2)J_2$ (V), $Co(CO)_3(NO)$ (VI), $Fe(CO)_2(NO)_2$ (VII), $(C_6H_6)Cr(CO)_2(NO)$ (VIII), $Fe(CO_4)(CNCH_3)$ (IX) в C_6H_6 и C_6H_{12} резонансным методом. По данным ИК-спектров (Sheline R. K., Pitzer K. S., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1107, РЖХим, 1956, 57196 и дифракции электронов (Ewens R. W. G., Lister M. L., Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 681), I имеет структуру тригональной бипирамиды (Fe — в центре основания) с $\mu = 0D$, что позволяет оценить атомную поляризацию $P_A = 8{,}3 \pm 1{,}5$ *см*³. Для остальных соединений μ рассчитывались как с учетом величины P_A (10—20% от электронной поляризации (P_E^D), полученной определением при D-линии Na), так и без учета P_A (μ — цифры в скобках). Для II $\mu_{10\%}$ $3{,}17 \pm 0{,}05$ D; III $\mu_{10\%}$ $3{,}30 \pm 0{,}05$ D; IV $\mu_{10\%}$ $2{,}87 \pm 0{,}1$ D; V $\mu_{20\%}$ $3{,}60 \pm 0{,}05$ D (μ_D $3{,}68 \pm 0{,}05$ D); VI $\mu_{20\%}$ $0{,}43 \pm 0{,}1$ D (μ_D $0{,}72 \pm 0{,}06$ D); VII $\mu_{20\%}$ $0{,}72 \pm 0{,}07$ D (μ_D $0{,}95 \pm 0{,}06$ D); VIII $\mu_{10\%}$ $3{,}19 \pm 0{,}05$ D (μ_D $3{,}23 \pm 0{,}05$ D); IX $\mu_{20\%}$ $5{,}02 \pm 0{,}03$ (μ_D $5{,}07 \pm 0{,}03$ D). Автор считает, что в V оба атома йода находятся в *цис*-положении. Связь металл — CO практически неполярна; замена группы CO на NO увеличивает μ лишь на 0,5 D. Высокое значение момента IX обусловлено значительным смещением отрицательного заряда к металлу (положительный заряд — на азоте). Часть 74 см. РЖХим, 1957, 47673. Г. Карцев

20414. **Дипольный момент молекулярного комплекса триметиламин-йод.** Цубомура, Нагакура (Dipole moment of the molecular complex between triethylamine and iodine. Tsubomura Hiroshi, Nagakura Saburo), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 819—820 (англ.)

Измерен дипольный момент комплекса триметиламин-йод в диоксане. В предположении, что поляризуемость комплекса равна сумме поляризуемостей молекул, найдено $\mu = 11{,}3\,D$. Если принять линейное расположение атомов N—J—J с расстояниями 2,8 и 2,6 А, то для структуры ...N^{+}—J_2^{-} получен вес $\sim$50%. Е. Никитин

20415. **Дипольный момент *бис*-(*п*-хлорфенилциклопентадиенил)-железа.** Семенова, Робертс (The dipole moment of bis-(*p*-chlorophenylcyclopentadienyl)-iron. Semenow Dorothy A., Roberts John D.). J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2741—2742 (англ.)

С целью выяснения структуры *бис*-(*п*-хлорфенилциклопентадиенил)-железа (I) измерен его дипольный момент (μ) в D бензоле при 24,90°. μ, полученный экстраполяцией диэлектрич. проницаемости при бесконечном разбавлении (метод 1), найден равным $3{,}12 \pm 0{,}03$, а экстраполяцией мол. поляризации при бесконечном разбавлении (метод 2), равен $2{,}96 \pm 0{,}13$. Несмотря на то, что кольца циклопентадиенила (II) могут свободно вращаться, не все возможные ориентации равно вероятны, поэтому рассчитаны μ для различных возможных структур I: 1,1′, призматическая 3,12; 1,1′, антипризматическая 2,97; 1,2′, антипризматическая 1,83; 1,3′, антипризматическая 0; при свободном вращении колец II 2,20. Экспериментально полученный μ исключает структуру I со свободным вращением и дает наилучшее совпадение с μ для структур 1,1′, призматической (метод 1) и 1,1′, антипризматический (метод 2). Считая метод 1 более точным и допуская, что дисперсионное взаимодействие, возможно, компенсирует дипольное отталкивание, авторы полагают, что имеет место более устойчивая *цис*-подобная конфигурация, где *п*-хлорфенильные группы находятся друг над другом. М. Луферова

20416. **Атомные рефракции металлов.** Бацанов С. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1221—1222

Автор формально показывает, что рефракция металла равняется его атомному объему. Атомные рефракции, выведенные таким приемом, удовлетворительно согласуются с данными других методов. Автор применяет объемный метод к металлам, для которых не известны атомные рефракции. Н. Яшин

20417. **Отнесение колебательных частот и поворотная изомерия некоторых простых органических фосфатов.** Мортимер (Vibrational assignment and rotational isomerism in some simple organic phosphates. Mortimer F. S.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 270—281 **(англ.)**

Получены ИК-спектры в области 450—1600 *см*⁻¹ триметил-(I), триэтил-(II) и трифенилфосфата (III) в жидком и кристаллич. состояниях. В спектрах жидких соединений в области частот симм. вал. кол. групп P=O и P—O наблюдаются следующие дублетные полосы поглощения (в *см*⁻¹, последние два значения относятся к P—O): I 1290 и 1275, 755 и 740; II 1270 и 1260, 740 и 727; III 1314 и 1298. При кристаллизации проб в спектрах остаются полосы I 1290, 750, II 1268, 740 и III 1296. При нагревании I до 125° в спектре наблюдается увеличение интенсивности полос 1275 и 755 *см*⁻¹. Из этих данных автор делает вывод о наличии в исследованных фосфатах в жидком состоянии и в р-рах нескольких поворотных изомеров, молекулы которых отличаются углом (α) между плоскостями C—O—P и O—P=O. Частоты 1290 и 740 *см*⁻¹ в спектре I относятся к изомеру, более стабильному при низкой т-ре, имеющему, по предположению автора, симметрию C_3 ($\alpha = 90°$). Частоты 1275 и 755 *см*⁻¹ принадлежат изомеру, конц-ия которого увеличивается с ростом т-ры. На основе литературных данных по колебательным спектрам фосфорорганич. соединений дано отнесение наблюденных частот в ИК-спектрах и спектрах комб. расс. (РЖХим, 1957, 25805) I—III к колебаниям углов и связей. Е. Попов

20418. **Исправление к статье: Кайвелсон. «Теория взаимодействия заторможенного внутреннего вращения с общими вращениями. I. Симметричные волчки; метилсилан»** (Errata. Kivelson Daniel), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 980 (англ.)

К РЖХим, 1956, 9082.

20419. **Взаимодействие кислот по Льюису с ароматическими углеводородами и основаниями. XVII. Ассоциация гексаметилбензола с замещенными *п*-бензохинонами CCl_4.** Фостер, Хаммик, Пласито (Interaction of Lewis acids with aromatic hydrocarbons and bases. Part XVII. The association of hexamethylbenzene with substituted *p*-benzoquinones in carbon tetrachloride solution. Foster R., Hammick D. Ll., Placito P. J.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3881—3887 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (Часть XVI. РЖХим, 1958, 16834) авторы изучили влияние различных

акцепторов на процесс комплексообразования; в качестве донора избран гексаметилбензол (I). Степень ассоциации I с хлоранилом, броманилом, йоданилом, 2,6-дихлор-*п*-бензохиноном, хлор-*п*-бензохиноном, метил-*п*-бензохиноном, дурохиноном оценены спектроскопически, конц-ии комплексов (К) определены фотометрированием. Дана характеристика образцов, описаны методы очистки. Константы ассоциации рассчитаны по ранее (McConnell и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 1221, 6175) описанному методу. Табулированы суммарные результаты—константы ассоциации, свободные энергии образования К (ΔG), мол. коэф. экстинкции и положения полос поглощения для соответствующих К I в р-ре CCl_4. Для рассматриваемых акцепторов приведены потенциалы восстановления (Hunter, Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2878, Kvalnes, J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 668, 671). Найдено, что ΔG в первом приближении пропорциональна энергии возбуждения (приведен график). Авторы объясняют это с точки зрения теории спектров «переноса заряда» (Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 605; 1952, 74, 811) следующим образом: основное состояние К $\psi_N = x\psi(a, b) + y\psi(a^- - b^+)$, а возбужденное $\psi_E = x_1(a^- - b^+) - y_1(a, b)$. Энергия возбуждения велика сравнительно с энергией основного состояния, и так как $x_1 \gg y_1$, в первом приближении пропорциональна энергии «дативной структуры» $\psi(a^- - b^+)$; для ψ_N изученных К x приблизительно постоянен и разности энергий ψ_N (измеряемые величинами ΔG) обусловлены относительным участием $\psi(a^- - b^+)$. Обсуждаются также влияние геометрии акцептора на значения коэф. экстинкции и причины тонкой структуры полос поглощения.

В. Быховский

20420. Системы водородных связей; зависимость от температуры сдвигов частот и интенсивностей полос ОН. Финч, Липпинкотт (Hydrogen bond systems — temperature dependence of OH frequency shifts and OH band intensities. Finch Jack N., Lippincott Ellis R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 894—902 (англ.)

Изучены ИК-спектры в интервале т-р от +30 до —80° спиртов: метилового (I), этилового (II), изопропилового (III), *н*-бутилового (IV), изоамилового (V), и *н*-гексилового (VI), а также фенола, *о*-хлорфенола (VII), и 2-метилметокси-2-пентанола (VIII) в жидком состоянии и в р-рителях. Частота вал. кол. группы ОН в I—V при 30° равна ~ 3333 *см*$^{-1}$. При уменьшении т-ры до —80° она падает на 30—50 *см*$^{-1}$. Кривая зависимости потенциальной энергии водородной связи (ВС) от расстояния R между О...О показывает минимум потенциальной энергии при $R_0 = 2{,}75$ А и меньшей на ~ 500 *см*$^{-1}$ частоте кол. ОН. Более высокие энергетич. уровни соответствуют более высоким значениям R_0. Причиной температурной зависимости частоты кол. ОН является больцмановское распределение энергии ВС, связанное с R_0. Увеличение энергии ВС на 0,4 *ккал* при уменьшении частоты на 50 *см*$^{-1}$ и уменьшение т-ры на 100° сопровождается уменьшением R_0 на 0,025 А. Частота кол. межмолекулярной ВС в VII и VIII изменяется с т-рой, как и у спиртов. Возникновение двух полос объясняется существованием в VII и VIII, помимо межмолекулярной ВС с метокси-группой другой молекулы, внутримолекулярной ВС с метокси-группой своей молекулы. Для III в диэтиловом эфире и для фенола в CS_2 частоты кол. ОН изменяются с т-рой так же, как для соединений в жидком состоянии. При 30° частота равна 3411 *см*$^{-1}$, так как возникает ВС между III и эфиром. В триэтиламине III образует связь ОН...N. Энергия ВС наибольшая в системе спирт — триэтиламин, меньше в системе спирт — спирт и еще меньше спирт — эфир. Температурные зависимости интегральной интенсивности полос ОН для всех спиртов, как правило, близки между собой: при падении т-ры от 30 до —70° интенсивность увеличивается на ~ 60%. Температурная зависимость интенсивности полос объясняется перераспределением зарядов в ВС из-за уменьшения R_0.

М. Луферова

20421. Водородная связь и физические свойства некоторых замещенных фенола и анизола. IV. Бромфенолы. Луцкий А. Е., Луцкая И. А., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 41—13

Данные для поверхностного натяжения и вязкости бромфенолов подтверждают наличие у орто-изомера внутримолекулярной, а у пара-изомера межмолекулярной ассоциации за счет образования водородных связей. Приведены значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения при 70° *о*- и *п*-бромфенолов, *о*-броманизола и *п*-бромфенетола. Часть III см. РЖХим, 1956, 6176.

Выводы авторов

20422. Природа ионных пар, образованных через водородную связь; реакция пиридина с карбоновыми кислотами в хлороформе. Барроу (The nature of hydrogen bonded ion-pairs: the reaction of pyridine and carboxylic acid in chloroform. Barrow Gordon M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5802—5806 (англ.)

С помощью ИК-спектров исследовано взаимодействие пиридина (I) с к-тами RCOOH (RCF_3 (II), CCl_3 (III), $CHCl_2$ (IV), CH_2Cl (V), CH_2J (VI), CH_2ClCH_2 (VII), CH_3 (VIII)) в р-ре $CHCl_3$. При добавлении I к 0,1 *М* р-ру II и III вплоть до конц-ии I 0,05 *М* образуется комплекс $(RCOOH)_2 \cdot NC_5H_5$ (IX). В случае IV, V и VI для образования комплекса необходима конц-ия к-ты 1 *М* и конц-ия I 0,2 *М*, в р-рах VII и VIII комплекса не образуется. Спектр комплекса характеризуется максимумами поглощения, отвечающими наличию группы $>C=O$ (5,61—5,85 μ), $-COO^-$ (6,00—6,41 μ) и $C_5H_5N^+-H$ (6,11 и 6,72 μ); полоса, соответствующая I (6,97 μ), в спектре отсутствует. Предполагается, что комплекс представляет собой ионную пару IX, образовавшуюся при переносе протона от димера к-ты к I. Полоса группы $>C=O$ смещается в длинноволновую сторону с ростом pK_a к-ты, а полоса иона I при этом остается на месте. При добавлении к-т к р-ру I образуется комплекс $(RCOOH \cdot NC_5H_5)$ (X), спектр которого имеет для II и III полосы 6,12 и 6,72 μ, что отвечает образованию ионной пары $RCOO^- \ldots H-\overset{+}{N}C_5H_5$. В случае VII и VIII полосы поглощения, отвечающие иону $C_5H_5NH^+$, отсутствуют, имеется полоса при 6,24 μ, соответствующая образованию водородной связи между к-той и I. В спектре X, образующегося при взаимодействии IV, V и VI с I, наблюдаются полосы при 6,72, 6,11 и 6,24 μ. Коэф. экстинкции полос 6,72 и 6,11 μ падает, а полосы 6,24 μ растут с ростом значений pKa, изменения положения этих полос не наблюдается. Этот факт, а также рост интенсивности полосы 6,24 μ и уменьшение интенсивности линии 6,73 μ в р-ре IV при повышении т-ры от 25 и 55° рассматриваются как доказательство существования равновесия $RCOOH \ldots NC_6H_5 \rightleftarrows RCOO^- \ldots H\overset{+}{N}C_5H_5$. Полоса в спектре X, соответствующая поглощению карбонилкарбоксилатной группы, с уменьшением pK_a к-ты смещается в сторону полосы, соответствующей колебанию группы $-COO^-$. Отсутствие в р-рах II и III полосы, отвечающей группе $-COO^-$, объясняется тем, что положение данной полосы определяется не только ковалентностью связи О—Н, но и электростатич. взаимодействием N^+-H с одним из кислородов аниона. Изменение оптич. плотности отдельных линий в р-рах $CHCl_3$ и CCl_4, содержащих 0,05 *М* VIII и переменное кол-во I, совпадает с вычисленными для р-ции

$2NC_5H_5 + (RCOOH)_2 \rightleftarrows 2(RCOOHNC_5H_5)$ при $K = 40$. В сочетании с данными о равновесии димеризации VIII (РЖХим, 1956, 42795) для р-ции I с мономером VIII получены значения K, равные 220 в CCl_4 и 70 в $CHCl_3$. И. Моисеев

20423 Д. **Температурная зависимость эффекта Фарадея в кислороде. Влияние разбавления азотом. Гом** (Variation thermique de l'effet Faraday de l'oxygène. Influence de la dilution dans l'azote. Thèse Doct. Sci. phys. Gaume Fr.), Ann. Univ. Paris, 1956, 26, № 4, 585 (франц.)

Опыты велись с видимым светом при т-рах 63—373° К. Обнаружено отклонение от закона аддитивности фарадеевского вращения: при разведении жидким азотом уд. вращательная способность жидкого кислорода значительно возрастает. Л. Шекун

20424 Д. **Спектры поглощения некоторых соединений четырехвалентного урана при низкой температуре. Алексанян В. Т.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Комис. по спектроскопии при Отд. физ.-матем. н. АН СССР, Н.-и. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1957

См. также: Структура молекул: неорганич. 20456, 20510; органич. 20457, 20460, 20462; по рентген. данным 20455, 20458, 20459. Спектры 20467, 20478, 20819. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 20543, 20544, 20740. Магнитные св-ва 20501—20505, 20584; 8274Бх. Реакц. способность 21316. Межмол. взаимодействие и водородная связь 20532, 20679. Приборы для исслед. строения молекул 21248—21251. Чисто-квадруп. резонанс 20506.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

20425. **Структурные типы химических соединений. Бокий Г. Б.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 2, 163—175

Отмечается немолекулярный характер подавляющей части неорганич. в-в и переменный состав многих соединений, относящихся как к дальтонидам, так и к бертоллидам. В связи с этим приводится целый ряд примеров несоответствия общепринятых структурных ф-л структурам кристаллич. соединений и показано, как из структур кристаллов получить нужные ф-лы. В случае соединений переменного состава указан способ выражения состава целыми числами с учетом кратности правильных систем точек. Н. Смирнова

20426. **Кристаллические структуры силицидов переходных металлов. Добен** (Crystal structures of transition metal silicides. Dauben Carol H.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 521—523 (англ.)

Обзор. Библ. 34 назв. П. Зоркий

20427. **О координационных числах атомов в кристаллических решетках простых веществ. Соколов В. А.**, Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 46—54

Предложено с помощью плотности упаковки (ПУ) атомов в кристаллах простых в-в определять средние координационные числа (СКЧ) структуры. Определение СКЧ производится по кривой СКЧ — ПУ, которая построена с использованием ПУ и КЧ в плотнейшей гексагон. упаковке, объемноцентр. и примитивной куб. решетках и в структурах алмаза и фтора, принятых за эталонные (напр., СКЧ графита 2,45). СКЧ характеризуют влияние ближайшего и удаленных координационных слоев, а также структуру, в которую данная структура может быть перестроена. По мнению автора, СКЧ могут использоваться для определения степени молекулярности и характеристики электростатич. поля решетки кристаллов простых в-в. П. Зоркий

20428. **Вычисление элементарных ячеек кристаллов. Стариков К. З.**, Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 110—114

Предложен способ расчета параметров решетки кристалла с использованием только гониометрич. данных и ϱ. Расчет производится по ф-лам: $b = (CZ \cdot M/mn \cdot \Delta \cdot \varrho)^{1/3}$; $a = bm$; $c = bn$; где M — мол. вес. $C = 1{,}6602$, $\Delta = \{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma\}^{1/2}$ — тригоноэдрич. синус Федорова; $a : b : c = m : 1 : n$; ответ дается в А. Z определяется: 1) сравнением плотности упаковки ионов в данном кристалле, вычисленной из данных о хим. составе, ϱ и о размерах ионных радиусов, с возможными теоретич. плотностями, вычисленными заранее для каждого типа решетки (Стариков К. З., Диссертация КазГУ, 1955); 2) испытанием набора вычисленных вероятных a, b и c путем анализа допустимой расстановки ионов с соблюдением основных правил кристаллохимии, 3) с помощью кристаллохим. анализа Федорова, 4) сравнением с уже изученными кристаллами сходных в-в. Вычисленные предложенным способом a, b и c обычно не отличаются от найденных рентгенографически более, чем на 1—2%. П. Зоркий

20429. **Взаимосвязь между параметрами решетки и составом минералов монтмориллонитовой группы. Фауст** (The relation between lattice parameters and composition for montmorillonite-group minerals. Faust George T.), J. Wash. Acad. Sci., 1957, 47, № 5, 146—147 (англ.)

Ранее выведенные ф-лы (РЖХим, 1957, 10915) проверены на монтмориллонитах необычного хим. состава: гриффитите, сапоните, стивенсите и галапектите. Обнаружено удовлетворительное согласие между измеренными и вычисленными параметрами b. Б. Звягин

20430. **Рентгеновский структурный анализ кристаллов как метод определения химического строения. Хоппе** (Die Röntgenkristallstrukturanalyse als Methode zur Bestimmung der chemischen Konstitution. Hoppe W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 21, 659—674 (нем.)

Обзорная статья. Библ. 78 назв.

20431. **Влияние формы и положения кристалла на вторичную экстинкцию. Гамильтон** (The effect of crystal shape and setting on secondary extinction. Hamilton Walter C.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 629—634 (англ.)

Выведены выражения коэф. экстинкции поглощающих и непоглощающих кристаллов кругового и прямоугольного сечения при различных положениях кристалла и углах Брегга. И. Глазкова

20432. **Метод систематического применения знаковых соотношений. Грант, Хауэлс, Роджерс** (A method for the systematic application of sign relations. Grant D. F., Howells R. G., Rogers D.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 489—497 (англ.)

Описан метод систематич. применения знакового соотношения $S(\mathbf{h}')S(\mathbf{h} + \mathbf{h}') \approx S(\mathbf{h})$ к проекциям с симметрией pgg, pmg и $p4g$ с использованием соотношений между структурными факторами в этих федоровских группах. Метод не требует применения счетных машин и использует обширный эксперим. материал с $|U_h| > 0{,}15$. Приведено обоснование метода в виде ф-л и графиков для сложной вероятности знаковых соотношений. Подробно рассмотрено применение метода к решению проекций структур гармина $C_{13}H_{12}N_2O$ и оксидигидроэремофилона $C_{15}H_{24}O_2$, в кото-

рых максим. значение $|U_h| = 0{,}38$ и где неприменим метод неравенств для предварительного определения знаков некоторых структурных факторов. Эксперим. данные для гармина были обработаны на машине EDSAC по Кокрену и Дугласу. Обсуждены результаты обоих методов, выяснены преимущества описываемого метода. Т. Тархова

20433. Распределение фазовых углов для структур, содержащих тяжелые атомы. I. Пространственная группа $P1$ с одним тяжелым атомом в асимметричном элементе ячейки. Сим (The distribution of phase angles for structures containing heavy atoms. I. Space group P1 with one heavy atom in the asymmetric unit. Sim G. A.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 536—537 (англ.)

Рассмотрена зависимость распределения фазовых углов α в ф. гр. $P1$ для молекул с m легкими и одним тяжелым атомом в зависимости от отношения r доли тяжелого атома к доле m легких атомов в структурной амплитуде. Приведены вероятностная ф-ла для числа структурных факторов, фазовый угол которых находится в интервале между $-\alpha$ и α, таблица, полученная в результате численного интегрирования этой ф-лы, а также график этой зависимости в функции α и r. Сообщение является продолжением ранее опубликованной статьи (РЖХим, 1957, 59970). Т. Тархова

20434. Критическое исследование слабых знаковых соотношений между структурными факторами. Вулфсон (The critical examination of a weak sign relationship between structure factors. Woolfson M. M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 635—638 (англ.)

Вычисляя вероятность знака $U_{h-h'}U_{h+h'}$ как функцию $U_hU_{h'}$, автор показывает, что величина $U_{h-h'}U_{h+h'}$ не может быть отрицательной с вероятностью, намного превосходящей $^1/_2$, в случае слабых U_h и $U_{h'}$. Результат находится в противоречии с предсказанием Гиллиса (РЖХим, 1958, 185). И. Глазкова

20435. Статистический метод для случая частично известной структуры. Берто (La méthode statistique dans le cas d'une structure partiellement connue. Bertaut E. F.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 670—671 (франц.; рез. англ.)

Выведены новые соотношения, расширяющие возможности применения статистич. метода для исследования частично известных кристаллич. структур (РЖХим, 1957, 50502). Используя выведенное ранее ур-ние для плотности вероятности (РЖХим, 1957, 65540), автор дает выражение для вероятности положительности структурной амплитуды $F(hkl)$, вероятного значения $F(hkl)$ для неизвестной части структуры, а также для случая центросимметричного кристалла форму ряда Фурье, наиболее удобную для исследования неизвестной части структуры. П. Зоркий

20436. Киномикрографическая регистрация полос многолучевой интерферометрии в течение пластической деформации монокристаллов. Понд, Гаррисон (Cinemicrographic recording of multiple beam interoferometric fringes during plastic deformation of single crystals. Pond Robert B., Harrison E.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 574 (англ.)

20437. Пространственная группа теллура и селена. Асендорф (Space group of tellurium and selenium. Asendorf Robert H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 11—16 (англ.)

На основании теории групп дан анализ симметрии кристаллич. структуры и зон Бриллюэна для Te и Se. Это имеет особый интерес в связи с присутствием в этих кристаллах винтовой оси третьего порядка. Даны характеристич. таблицы для группы волнового вектора в различных точках зоны Бриллюэна. Рассмотрены единичная и двойная спиновая группы. Даны связующие соотношения. Резюме автора

20438. Структура металлического α-плутония. Захариасен, Эллингер (Crystal structure of alpha-plutonium metal. Zachariasen W. H., Ellinger Finley), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 811—812 (англ.)

По данным дебаеграммы определена структура α-Pu, устойчивого до 110°. Параметры решетки: a 6,1835 ± 0,0005, b 4,8244 ± 0,0005, c 10,973 ± 0,001 A, β 101,8°, ϱ 19,82, $Z = 16$, ф. гр. $P2_1/m$. Все атомы лежат в плоскостях $\pm(x^1/_4Z)$. Из восьми независимых атомов 6 образуют 4 коротких (среднее 2,68) и 10 длинных (среднее 3,21) связей, 1 атом имеет 5 коротких и 7 длинных и 1 атом — 3 коротких и 13 длинных связей. Образование четырех коротких ковалентных связей наблюдалось также в структуре α-U, β-U, α- и β-Np. Найденное в α-Pu среднее расстояние 3,20 A соответствует металлич. радиусу 1,58 A. Указывается, что сравнение радиусов и чисел валентных электронов $5f$- и $4f$-элементов показывает, что более высокая валентность $5f$-элементов в хим. соединениях сохраняется и в металлич. состоянии. Вхождение 1-го электрона на $5f$-орбиту меньше отражается на радиусе элемента, чем в случае $4f$-элементов. Е. Шугам

20439. Массовый коэффициент поглощения лития. Ольмер, Шампье (Coefficients d'absorption massique du lithium. Olmer Philippe, Champier Georges), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 5, 542—543 (франц.)

С использованием первой и второй гармоник рентгеновского излучения λ Cu-K_α (1,537 и 0,768 kX) определен массовый коэф. поглощения μ/ϱ для Li. Образец имел цилиндрич. форму и находился в атмосфере Ar, измерения производились с помощью Г.— М.-счетчика. Найденные значения μ/ϱ 0,58 и 0,23. П. Зоркий

20440. Дальнейшие замечания о $Na_{31}Pb_8$. Уэстон, Шумейкер (A further comment on $Na_{31}Pb_8$. Weston Norman E., Shoemaker David P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1448 (англ.)

В предыдущей статье (РЖХим, 1956, 31724) авторы сообщали, что соединение, известное как Na_4Pb, имеет не куб. гранецентр. структуру с $Z = 2Na_{31}Pb_8$ (Stillwell C. W., Robinson W. K., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 127), а куб. объемноцентр. структуру с $Z = 4Na_{15}Pb_4$. В результате дополнительного исследования установлено, что гранецентр. структура не свойственна также следующим образцам соединения: 1) полученному аналогично образцам в работе Стилвелла и Робинсона, 2) не подвергавшемуся растиранию, 3) нагретому до 350°. Таким образом, исключается возможность существования предполагаемой гранецентр. модификации соединения. П. Кринякевич

20441. Интерметаллические соединения лития со свинцом. III. Переход $\beta'-\beta$ у LiPb. Залкин, Рамзи (Intermetallic compounds between lithium and lead. III. The $\beta'-\beta$ transition in LiPb. Zalkin Allan, Ramsey William J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1413—1415 (англ.)

Переход между фазами $\beta' \rightarrow \beta$ (тип CsCl) соединения LiPb совершается при 214°. Найдено, что низкотемпературная модификация β' имеет ромбоэдрич. структуру с a 3,542 A, α 89°30′ ± 3′, ф. гр. $R\bar{3}m$. Положение атомов: Pb в 1 (a) 000, Li в 1 (b) $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$ (деформированная структура типа CsCl). Межатомные расстояния: Pb — 2Li 3,077, Pb — 6Li 3,065, Pb — 6Pb 3,542 A (аналогично для Li). Константа a у β'- и β-фаз, а также угол α у β'-фазы увеличиваются с возрастанием т-ры. Сообщ. II см. РЖХим, 1957, 47143. П. К

20442. Структура нового ряда соединений типа MBe_{12}. Батчелдер, Рёйхле (The structure of a new series of MBe_{12} compounds. Batchelder F. W. von, Raeuchle R. F.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 648—649 (англ.)

Рентгенографически (методы порошка и прецессионный, λ Mo-K_{α}) исследованы кристаллы ряда соединений MBe_{12}, где M — V (I), Nb (II), Ta (III), Cr (IV), W (V), Mn (VI), Fe (VII) и Co (VIII), полученных при плавлении соответствующих смесей в атмосфере He. Отмечается, что т-ра плавления I и IV на несколько сот градусов выше т-р плавления чистых компонентов. Монокристаллы получались электролитич. растворением в очень разб. HCl; анодом служил небольшой слиток. Параметры тетрагон. решетки: I *a* 7,278 A, *c* 4,212, ϱ (выч.) 2,37; II 7,376, 4,258, 2,88; III 7,334, 4,267, 4,18; IV 7,230, 4,173, 2,44; V 7,362, 4,216, 4,25; VI 7,276, 4,256, 2,40; VII 7,253, 4,232, 2,45; VIII 7,237, 4,249, 2,49. Все изучавшиеся кристаллы имеют $Z = 2$, ф. гр. $I4/mmm$ и изоструктурны $MoBe_{12}$ (РЖХим, 1957, 18244). В системах Fe — Be, Co — Be и W — Be отмечалось также присутствие посторонних фаз, которые в первых двух случаях идентифицированы как фазы с гранецентрир. куб. решеткой $FeBe_5$ (*a* 5,869 A) и $CoBe_5$ (5,852); в третьем случае фазовый состав более сложен. Авторы считают, что упоминавшаяся ранее ζ-фаза (Teitel R. J., Cohen M., J. Metals, 1949, 1, 285) идентична VII. П. Зоркий

20443. Новая модификация Ti_3O_5. Белецкий М. С., Гопиенко В. Г., Саксонов Ю. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2276—2278

Соединение Ti_3O_5 синтезировано путем нагревания смеси из эквимолекулярных кол-в х. ч. препаратов рутила и Ti_2O_3 в вакууме при 920°. Состав в-ва подтвержден хим. анализом. Увеличение веса в-ва, полученное при окислении его в TiO_2, при 1000°, совпадает с теоретич. Порошковая рентгенограмма препарата получена в фильтрованном Cu-излучении в камере диам. 143,25 *мм*. Для поглощения вторичного излучения Ti применялся Al-экран. Сравнение данных дебаеграммы с известными ранее (РЖХим, 1955, 8900) показывает большое отличие от них, что указывает на получение новой модификации Ti_3O_5, которая, по-видимому, является низкотемпературной модификацией, образующейся в отсутствие примесей, растворяющихся в ее решетке. Е. Шугам

20444. Структура $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$ и браунмиллерита. Берто, Блюм, Саньер (La structure du ferrite dicalcique et de la brownmillerite. Bertaut Félix, Blum Pierre, Sagnières Augusta), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2944—2946 (франц.)

Продолжая изучение системы Fe_2O_3 — CaO (РЖХим, 1956, 28273; РЖФиз, 1958, 3397), авторы исследовали структуру кристаллов $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$ (I) и $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4CaO$ (II). Кристаллы I и II изоморфны. Параметры ромбич. решетки: I *a* 5,64, *b* 14,68, *c* 5,39 A, ϱ 4,06; II 5,58, 14,50, 5,34, 3,73. С использованием статистич. метода найдена ф. гр. *Pcmn*, что противоречит ранее опубликованным данным (Cirilli, Burdese, Ricerca scient., 1951, 21, 392). Построена проекция ϱ $(hk0)$; знаки структурных амплитуд определены статистич. методом (РЖФиз, 1957, 22577). Координаты атомов в I: $Fe_{(1)}$ в 4 (*a*) 0, 0, 0; $Fe_{(2)}$ в 4 (*c*) —0,072, 0,250, —0,055; Ca в 8 (*d*) 0,028, 0,012, 0,480; $O_{(1)}$ в 8 (*d*) 0,250, —0,015, 0,250; $O_{(2)}$ в 8 (*d*) 0,055, 0,133, 0,000; $O_{(3)}$ в 4 (*c*) —0,143, 0,250, 0,630. Структура состоит из чередующихся по оси *b* слоев кислородных октаэдров и тетраэдров, имеющих общую вершину, внутри которых расположены атомы Fe(Al); атомы Ca располагаются между слоями, каждый из них окружен 9 атомами O, из которых один значительно удален (на 3,26 A). П. Зоркий

20445. О некоторых новых простых формах пирита. Абдуллаев Г. К., Кристаллография, 1957, 2, № 2, 307—308

См. также РЖХим, 1958, 274.

20446. Кристаллические структуры гидратов NaOH. IV. Рентгенографическое исследование девяти фаз системы NaOH — H_2O. Эмили, Вундерлих (Structures cristallines des hydrates de la soude. IV. Etudes cristallographiques de neuf phases du système NaOH/H_2O. Hemily P. W., Wunderlich J. A.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 454—456 (франц.)

Кристаллы 9 гидратов NaOH получены медленным охлаждением водн. р-ров и выделены путем декантации маточного р-ра. Рентгенографич. исследование проводилось на рентгенгониометре Вейссенберга при —100°. $NaOH \cdot H_2O$ — ромбич. (часть III см. РЖХим, 1958, 3623); α-$NaOH \cdot 2^1/_2H_2O$ — ромбич. кристаллы, *a* 12,48, *b* 13,50, *c* 6,27 A, ϱ(изм) 1,61, $Z = 12$, ф. гр. $P2_12_12$. β-$NaOH \cdot 2^1/_2H_2O$ ромбич., *a* 24,75, *c* 6,30 A. $NaOH \cdot 3^1/_{10}H_2O$ — ромбич., *a* 50,00, *b* 13,32, *c* 6,25 A, $Z = 40$, ϱ(изм.) 1,52, ф. гр. *Pb2a* или *Pbma*. $NaOH \cdot 2^3/_4H_2O$ — монокл., *a* 23,55, *b* 6,44, *c* 22,19 A, β 114°12′, ϱ(изм.) 1,56, $Z = 32$, ф. гр. *Aa* или *A2/a*. $NaOH \cdot 3^1/_2H_2O$ — монокл., *a* 11,64, *b* 12,38, *c* 6,49 A, β 104°7′, ϱ(изм.) 1,50, $Z = 8$, ф. гр. $P2_1/a$. $NaOH \cdot 4H_2O$ — монокл., *a* 15,45, *b* 4,05, *c* 9,43 A, β 116°50′, ϱ(изм.) 1,41, $Z = 4$, ф. гр. *C2/m*. Координационный полиэдр — тригон. бипирамида. $NaOH \cdot 5H_2O$ — монокл., *a* 15,78, *b* 25,22, *c* 12,90 A, β 102°18′, ϱ(изм.) 1,38, $Z = 32$, ф. гр. $P2_1/n$. $NaOH \cdot 7H_2O$ монокл., *a* 7,34, *b* 16,41, *c* 6,90 A, β 92°53′, ϱ(изм.) 1,30, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Координационный полиэдр — октаэдр. Т. Хоцянова

20447. Атомные факторы иона калия в тригональном KNO_3. Корхонен (The atomic scattering factors of the potassium ion in trigonal potassium nitrate. Korhonen U.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 457—461 (англ.)

При использовании ранее разработанной методики (РЖХим, 1956, 3209, 67665; 1958, 7001) определены значения *f* для ионов K^+ в структуре тригон. модификации KNO_3. Ю. Пятенко

20448. О полиморфизме двукальциевого силиката. Гинье, Яннакис (Sur le polymorphisme du silicate bicalcique. Guinier André, Yannaquis Nicolas), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 21, 2623—2625 (франц.)

Установлено, что при комнатной т-ре строение кристаллов $2CaO \cdot SiO_2$, образующихся в результате термич. обработки смеси SiO_2 (I) и $CaCO_3$ (II) (РЖХим, 1954, 41898, 1956, 47721), зависит от состава исходной смеси (β-фаза устойчива при избытке II, γ-фаза — при избытке I). Рентгенографически (метод порошка) найдено, что устойчивость модификаций зависит также от размеров кристаллов: для кристаллов с размерами порядка 1 μ γ-фаза не образуется, при размерах кристаллов $\geqslant$ 30 μ образуется исключительно γ-фаза. П. Зоркий

20449. Кристаллическая структура моноалюмината кальция. Дугилл (Crystal structure of calcium monoaluminate. Dougill Maryon W.), Nature, 1957, 180, № 4580, 292—293 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование $CaAl_2O_4$. Кристаллы монокл. с параметрами решетки: *a* 8,69, *b* 8,09, *c* 15,21 A, β 90°8′, ϱ(изм.) 2,96, $Z = 12$, ф. гр. $P2_1/n$. Структура определена построением проекций Паттерсона и Фурье и разностных синтезов Фурье. Фактор достоверности $R(h0l)$ равен 0,13, $R(0kl) = 0,11$. Структура принадлежит к искаженному типу β-тридимита. Атомы $Ca_{(2)}$ и $Ca_{(3)}$ окру-

жены каждый 6 атомами O по октаэдру со средним расстоянием Ca—O 2,43 A. Атом Ca(1) окружен 9 атомами O на расстояниях 2,36—3,17 A. Шесть из них принадлежат каждый к двум атомам Ca и образуют искаженные октаэдры, включенные в бесконечные цепи состава — Ca—O—Ca—. Атом Al окружен 4 атомами O с длиной связи Al—O 1,68—1,82 A и валентными углами O—Al—O 101°—118° и Al—O—Al ~ 120° и 132°. Л. Школьникова

20450. Кристаллическая структура Li_2CO_3. Цеман (Die Kristallstruktur von Li_2CO_3. Zemann J.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 10, 664—666 (нем.; рез. англ.)

Рентгенографически (методы вращения, Вейссенберга и порошка) исследована структура Li_2CO_3. Параметры решетки: *a* 8,39, *b* 5,00, *c* 6,21 A, β 114,5°, ф. гр. *C2/c*. Проведены двумерные синтезы Паттерсона и Фурье вдоль [001]; координаты *z* получены методом проб. CO_3-группы образуют правильные треугольники с атомом C в центре, их плоскости почти перпендикулярны [001]. Ион Li^+ окружен четырьмя атомами O по вершинам искаженного тетраэдра. Межатомные расстояния: CO_3-группа C—O 1,27; 1,28; O—O 2,20; 2,22; LiO_4-тетраэдры: Li—O 1,96—2,00; O—O 2,86—3,37 A. Л. Милькова

20451. Изучение ряда смешанных фосфатов-сульфатов, изоморфных эвлитину. Дюриф (Étude d'une série de phosphosulfates isomorphes de l'eulytine. Durif André), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 14, 1151—1152 (франц.)

Продолжая изучение продуктов замещения Si в эвлитине (I) (РЖХим, 1958, 16866), автор рентгенографически (метод порошка) исследовал кристаллы 9 в-в состава $MPb_3(PO_4)_2(SO_4)$, где M—Sr, Ca, Cd, Mg, Cu, Mn, Zn, Ni, Co. В-ва получались прокаливанием смеси $Pb_3(PO_4)_2$ и MSO_4 в течение 24 час. при 650° и — для первых четырех в-в — при 850°. Параметры куб. решетки *a* соответственно равны (в A): 10,369, 10,296, 10,315, 10,299, 10,422, 10,258, 10,449, 10,434, 10,356. Установлено, что кристаллы всех исследовавшихся в-в изоморфны I, из чего следует независимость структуры от величины ионного радиуса металла *r*. Отмечается также независимость величины *a* от *r*. П. Зоркий

20452. Рентгенографическое и кристаллооптическое исследование сплавов системы $Na_2SO_4 — Na_2CO_3$. Хлапова А. Н. Буровая Э. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1864—1882

Проведено исследование структуры, фазового равновесия и кристаллооптич. свойств сплавов $Na_2SO_4—Na_2CO_3$ и изучено влияние на эти свойства условий хранения сплавов. Для изучения были приготовлены 24 сплава в области конц-ий до 81,5 мол.% Na_2CO_3. Диаграмма состояния этих сплавов показывает наличие трех соединений с определенными составами: $3Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$, ε-фаза (тетрагон., *a* 7,869, *c* 11,049 kX, *Z* = 8), $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$, γ′-фаза (гексагон., *a* 8,115, *c* 13,154 kX, *Z* = 9) и $Na_2SO_4 \cdot 3Na_2CO_3$ (структура не определена). Эти соединения образуются в твердом состоянии вследствие распада высокотемпературного твердого р-ра $Na_2SO_4—Na_2CO_3$, кристаллизующегося из расплава. Сплав состава $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$ при низких т-рах является двойной солью, а не членом непрерывного ряда твердых р-ров, образованных на основе γ-Na_2SO_4, так как структура сплава отличается от структуры γ-Na_2SO_4. При воздействии влаги на эти сплавы указанные твердые фазы при комнатной т-ре становятся метастабильными. Через ряд промежуточных структурных и фазовых состояний они переходят в новые твердые фазы, сходные с твердыми фазами системы $Na_2SO_4 — Na_2CO_3 — H_2O$; ε-фаза превращается через промежуточные состояния в ромбич. *T*-фазу (тенардит), γ′-фаза распадается на фазу со структурой ромбич беркента и $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Влиянием условий хранения сплавов на их структуру и свойства объясняются противоречия в описании природы твердых фаз системы $Na_2SO_4—Na_2CO_3$ Е. Шугам

20453. Кристаллография фосфата $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$. Браун, Лер, Смит, Фрейжер (Crystallography of octacalcium phosphate. Brown Walter E., Lehr James R., Smith James P., Frazier A., William), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5318—5319 (англ.)

Рентгенографически (методы порошка и Вейссенберга) исследованы кристаллы $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (I), полученные медленным гидролизом $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ в 0,5 *M* р-ре ацетата Na при 40°. На порошкограмме обнаруживаются «лишние» по сравнению с гидроксилапатитом (II) линии. Параметры решетки: трикл., *a* 19,7, *b* 9,59, *c* 6,87 A, α и β 90,7°, γ 71,8°. Исследован процесс термич. и гидротермальной обработки I. Высказывается предположение о возможности слоистого строения кристаллов I, подобно кристаллам II. I и II неизоморфны и не образуют истинных твердых р-ров. Указывается, что I участвует в образовании костной ткани и эмали зубов. П. Зоркий

20454. Наблюдения на пижоните. Баун, Гай (Observations on pigeonite. Bown M. G., Gay P.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 6, 440—441 (англ.)

Изучены агрегаты пластинок, состоящих из авгита (I) и пижонита (II) и монокристальные пластинки II. Подтверждена для II ф. гр. $P2_1/c$. Рефлексы рентгенограмм ($h + k = 2n$ (тип *a*) характеризуют фазы и I и II, рефлексы $(h + k) = 2n + 1$ (тип *b*) характеризуют только фазу II и всегда диффузны. Нагревание монокристалла II до 1000° в течение 2 дней с последующим быстрым охлаждением не изменяет диффузности и интенсивности рефлексов *b*. Авторы предполагают, что примитивная решетка характерна не только для низкотемпературного II. Г. Сидоренко

20455. Комплексы шестиковалентной Pt(2+) с нитрилами, координированными через связь C≡N. Гаррис, Стивенсон (Six-covalent platinum (II) complexes containing nitriles coordinated through the C≡N bond. Harris C. M., Stephenson N. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 426—428 (англ.)

Рентгенографически изучена структура $[Pt(NH_3)_4(CH_3CN)_2]Cl_2$ (I) и получено подобное в-во состава $[Pt(NH_3)_4(C_6H_5CN)_2]J_2$. Кристаллы I монокл., *a* 15,86, *b* 6,26, *c* 13,93 A, β 109°30′, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Атомы Pt занимают частные позиции в центрах симметрии 000, ½00, 0½½, ½½½. 4 группы NH_3 лежат в плоскости около атома Pt, молекулы CH_3CN находятся в *транс*-положении в двух остальных вершинах октаэдра. Молекулы CH_3CN расположены антипараллельно и параллельно диагонали плоскости $Pt(NH_3)_4$; они связаны с атомом Pt не через атомы N, а через связь C≡N (аналогично связи в 4-координированных комплексах Pt и Pd с этиленом). Обсуждается электронная конфигурация атома Pt в I. Связь с группой C≡N объяснена взаимодействием между гибридными орбитами $Pt6p_z6d_{z^2}$ и заполненными π_z-орбитами нитрильных групп. Я. Блейделис

20456. Структура комплексного рейнекат-иона. Такэути, Сайто (Structure of reineckate complex ion. Takéuchi Yoshio, Saito Yoshihiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 4, 319-325 (англ.)

Описаны структуры трех солей с комплексным рейнекат-ионом: соль Рейнеке $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] \cdot {}^2/_3H_2O$ (I), пиридин- (II) и холинрейнекаты (III). Параметры решетки: I *a* 13,25, *Z* = 6, ф. гр. *Im3m*; II *a* 15,52, *b* 7,64, *c* 14,64, β 102°24′, *Z* = 6, ф. гр. *A2/a*, III *a* 12,69, *b* 22,80, *c* 6,75, *Z* = 4, ф. гр. *Ibma*. В I комплексный ион

представляет собой октаэдр, в котором по углам квадрата расположены изороданоные группы NCS. Межатомные расстояния в комплексе равны: Cr—NH_3 2,15 ± 0,03, Cr — N 1,97 ± 0,03, N — C 1,14 ± 0,03, C — S 1,80 ± 0,03; ∠CrNC 180°. 6 ионов NH_4^+ на 4 молекулы H_2O статистически занимают 8-кратное и 2-кратное положения. В структуре II рейнекат-группы расположены около двойной оси. Молекулы пиридина окружены 12 атомами S. Кратчайшее расстояние между S и N-пиридина 3,36А. Расстояния в рейнекат-ионе: Cr—N 1,95, N — C 1,15, C — S 1,76А; ∠CrNC 180°. В структуре III атомы Cr занимают центры симметрии. Молекулы холина расположены на двойной оси, окружены четырьмя атомами S по тетраэдру и статистически ориентированы в четырех возможных положениях. Межатомные расстояния в рейнекат-ионе равны: Cr — N 1,94, N — C 1,27, C — S 1,64, Cr — NH_3 2,12; ∠CrNC 155,5°. На основании межатомных расстояний можно полагать, что в структурах I и II роданова группа имеет строение N≡C—S⁻, в структуре III -N=C=S. Это объясняется тем, что в первых двух случаях атомы N в NH_4^+ и C_5H_5N оттягивают электроны на атом S. В случае молекулы холина атом N экранирован CH_3-группами и его влияние на группы NCS гораздо меньше. Это подтверждается расстояниями N—S, которые в трех структурах равны соответственно 3,35, 3,36 и 4,9А. Е. Шугам

20457. Структура молекулярных соединений, в особенности таких, в которых галогены являются акцепторами электронов. Хассель (The structure of addition compounds, especially those in which halogens act as electron-acceptors. Hassel O.), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 250—255 (англ.)

Рассмотрены определенные ранее кристаллич. структуры следующих мол. соединений с галогенами: 1,4-диоксан · Br_2 (I), 1,4-диоксан · JCl (II), гексаметилентетрамин · $2Br_2$ (III), пиридин · JCl (IV), $(CH_2Ph)_2S \cdot J_2$ (V). Атомы O, N и S являются донорами электронов, молекулы Br_2, J_2, JCl — акцепторами. В этих структурах расположение молекулы акцептора обычно совпадает с направлением донорно-акцепторной связи (ДАС). Если донорный атом образует 2 или 3 ординарные связи, то связь с галогеном (Hal) дополняет конфигурацию до тетраэдра. Комплекс, в котором атом N принадлежит ароматич. кольцу (IV), является плоским. Взаимодействие N — Hal является более сильным, чем O — Hal. J_2 образует более сильные связи, чем другие Hal. Структура I интересна тем, что оба атома Br участвуют в ДАС с атомами O. Длины связей O — Br (I) 2,71, O — J (II), 2,57, N — Br (III) 2,16, N — J 2,26 (IV), S — J 2,84А (V). В образовании ДАС принимают участие как *s*- и *p*-, так и *d*-орбиты Hal. Е. Шугам

20458. Рентгеновская дифракция молекулярных соединений насыщенных жирных кислот с длинной цепью. II. Некоторые дальнейшие наблюдения над дифракцией молекулярных соединений ацетамида и насыщенных жирных кислот с длинной цепью. О'Коннор, Мод, Меррей, Мань, Ско (X-ray diffraction of molecular compounds of long-chain saturated fatty acids. II. Some further observations on the diffraction of molecular compounds of acetamide and long-chain saturated fatty acids. O'Connor Robert T., Mod Robert R., Murray Mildred D., Magne Frank C., Skau Evald L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5129—5132 (англ.)

Продолжая рентгенографич. (метод порошка) изучение кристаллов. мол. соединений ацетамида (I) и насыщ. жирных к-т с длинной цепью (часть I, РЖХим, 1956, 18541), авторы установили, что для соединений миристиновой (II), пальмитиновой (III) и стеариновой (IV) к-т существует по две полиморфные модификации; кристаллы соединения лауриновой к-ты (V) получены только в одной форме. Для каждой из двух модификаций соединений II, III и IV установлено наличие изоморфных рядов. Одна из модификаций имеет ячейку, длина которой равна длине двух молекул к-ты и двух молекул I, наклоненных под углом 59°12′ (аналогично *C*-форме кристаллов исходной к-ты); другая модификация имеет ячейку, равную по длине одной молекуле к-ты и одной молекуле I (*A*-форма к-ты). Строение кристаллов соединения V соответствует *C*-форме к-ты при одной молекуле I и одной молекуле V. Отмечается, что для II и V легче образуются *C*-модификации, для III и IV — *A*-модификации; по мнению авторов, это может быть связано с видом диаграмм состояния систем этих к-т и I (Magne F. C., Scau E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2628). Полученные данные дают критерий для идентификации изучавшихся соединений и их модификаций. П. Зоркий

20459. Кристаллография и структура некоторых жирных кислот с циклопропановой группировкой, содержащих 19 атомов углерода. Бротертон, Джефри (The crystallography and structure of some C_{19} cyclopropane fatty acids. Brotherton T., Jeffrey G. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5132—5137 (англ.)

Рентгенографически (методы порошка, колебания, Вейссенберга и прецессионный) изучены кристаллы *цис*- и *транс*-изомеров DL-9,10-метиленоктадекановой (I) и DL-11,12-метиленоктадекановой (II) к-т, полученных синтетически, и лактобациллової (III) и дигидростеркуловой (IV) к-т, выделенных из природных продуктов (РЖХим, 1957, 1082), а также кристаллы амидов всех этих к-т. Монокристаллы получены из р-ров в смеси ацетона с водой (5 : 1) при 0°. Несмотря на типичный для к-т данного ряда триморфизм, наличия полиморфных модификаций не обнаружено; по мнению авторов, это объясняется тем, что циклопропановое кольцо уменьшает число «экономных» способов упаковки длинных цепочечных молекул. Параметры решетки: *транс*-I монокл. a 10,1, b 4,78, $c \sin\beta$ 41,4А, $Z = 4$, ф гр. $P2_1/a$; *транс*-II монокл., 10,1, 4,75, 41,3, 4, $P2_1/a$; *цис*-I и *цис*-II монокл., 8,93, 5,10, 43,9, 0,99, 4; III трикл., a 5,64, b 5,19, $c \sin\beta$ 41,1, ϱ(эксп.) 0,97 ϱ(выч.) 0,96, $Z = 2$, ф. гр. $P1$; IV монокл., a 8,90, b 5,10, $c \cdot \sin\beta$ 43,7, ϱ(выч.) 0,997, $Z = 4$, ф. гр. $P2$ или $P2/m$. Установлен изоморфизм кристаллов *цис*-I и *цис*-II, а также *транс*-I и *транс*-II, который по мнению авторов, является следствием сходной формы молекул. Авторы считают, что в *цис*- и *транс*-рядах подобных к-т с положением циклопропанового кольца от положения 5,6- до положения 13,14- должен наблюдаться аналогичный изоморфизм. Хотя строение молекул II и III, а также I и IV одинаково, кристаллографически III неидентична какому-либо из стереоизомеров II, что объясняется различием между синтетически полученными рацематами и природными энантиоморфными формами. Из геометрич. анализа следует предпочтительность *цис*-строения для III. Установлено тождество IV и *цис*-I. Кристаллы амидов исследованы методом порошка. Амиды *транс*-I и *транс*-II дают изоморфные кристаллы. Амид IV получен в виде двух модификаций: из р-ра в ацетоне при —50° и из р-ра в мет. спирте при 0°; последняя модификация изоморфна кристаллам амида *цис*-I. Ни одна из полученных двух модификаций амида *цис*-II (из р-ра в мет. спирте при 0° и из расплава) неизоморфна кристаллам амида III. П. Зоркий

20460. Кристаллическая структура *n*-нитроанилина при различных температурах. Кришна-Мурти (The crystal structure of *p*-nitroaniline at different

temperatures. Krishna Murti G. S. R.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 7, 353—358 (англ.)

Измерены параметры решетки *n*-нитроанилина при 90° и 301° K и вычислены коэф. линейного расширения по трем кристаллографич. осям ($\alpha_{11} = 70{,}15 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{22} = -16{,}06 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_{33} = 70{,}69 \cdot 10^{-6}$). Резко неравномерное изменение параметров решетки и увеличение угла β при понижении т-ры объяснено переориентацией молекул при этих условиях. По-видимому, такая переориентация указывает на более сильное межмолекулярное взаимодействие, чем ван-дер-ваальсовы силы. Это противоречит более ранним данным (РЖХим, 1957, 40407) о ван-дер-ваальсовых межмолекулярных расстояниях в структуре *n*-нитроанилина. Отмечается, что значение некоторых вычисленных структурных факторов в указанной работе недостаточно хорошо совпадают с опытными. Е. Шугам

20461. Кристаллографические данные о дипикрате норникотина. Кюрьен, Гасперен, Римский, Егер (Données cristallographiques sur le dipicrate de nornicotine. Curien H., Gasperin M., Rimsky A., Jaeger M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 4—6, 243—244 (франц.)

Рентгенографически (методы вращения и рентгенгониометра) изучены кристаллы дипикрата норникотина, для которых хим. анализ дал ф-лу $C_{21}H_{18}O_{14}N_8$. Мол. вес в-ва 606,42; т-ра пл. 189—190°. Пьезоэлектрич. кристаллы имеют развитую грань {111} а также грани {101} и {011}. Параметры трикл. решетки (по данным рентгенгониометрич. снимка): *a* 13,45, *b* 13,83, *c* 13,21 Å, α 40°0′, β 56°0′, γ 57°20′, ρ(флот.) 1,60, ρ (выч.) 1,61, *Z* = 2, ф. гр. *P*1. П. Зоркий

20462. Кристаллическая и молекулярная структура пиразина. Уитли (The crystal and molecular structure of pyrazine. Wheatley P. J.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 3, 182—187 (англ.)

Ромбические кристаллы (часто в виде двойников) пиразина $C_4H_4N_2$ выращивались в тонкостенных стеклянных капиллярах. Параметры решетки: *a* 9,316, *b* 3,815, *c* 5,911 Å, *Z* = 2, ф. гр. *Pmnn*. Молекулы имеют симметрию 2/*m* и расположены в частных положениях в плоскостях симметрии. Угол наклона плоскости молекулы к плоскости *ac* составляет ∼ 18°. Ориентировочные координаты атомов найдены анализом интенсивностей рефлексов. Уточнение координат проведено с помощью трехмерных синтезов с учетом атомов H. Вводились анизотропный температурный фактор и поправки к межплоскостным расстояниям, связанные с учетом теплового движения атомов (т. пл. 54°) и оказавшиеся равными 0,02 Å. Окончательные значения расстояний: C—C 1,378, C—N 1,334, C—H 1,05 Å, ∠NCN = 122,4°, ∠CNC = 115,1°. Кроме поправок на тепловое движение, вычислялись тензоры вращательных и поступательных колебаний (РЖХим, 1958, 6989). Е. Шугам

20463. Электронографическое исследование металлических карбидов. Часть I. Образование и распад карбида Ni. Нагакура (Study of metallic carbides by electron diffraction. Part I. Formation and decomposition of nickel carbide. Nagakura Sigemaro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 5, 482—494 (англ.)

В результате взаимодействия напыленных пленок Ni в токе CO при 250—500° обнаружена фаза состава Ni_3C (I) с плотнейшей гексагон. решеткой с параметрами: *a* 2,628, *c* 4,306 Å. Установлено, что I образуется при т-рах <450°; >500° на поверхности Ni образуется только аморфный C; максим. скорость образования I при 350°. Изучены особенности кинетики образования I. Электронномикроскопически установлено, что кристаллы I не имеют определенной формы. При комнатной т-ре фаза I устойчива. Распад ее наблюдается при 400°. Установлена анизотропия коэф. термич. расширения кристаллов I. Обсуждается механизм образования и распада I. Е. Соколов

20464. Дифракция электронов от поверхности слоев нержавеющей стали, подвергавшейся действию газообразного NH_3 при высокой температуре. Накаяма (不銹鋼高温腐蝕面の電子廻折的觀察（NH_3 ガス雰圍氣中の腐蝕）. 中山忠行), 日本金属學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, 20, № 5, 288—291 (японск.; рез. англ.)

20465. Электронномикроскопическое и электронографическое исследование ферроцианидов бария. Гра-Кабанак (Etude en microscopie et diffraction électroniques des ferrocyanures de baryum. Grat-Cabanac Marguerite), Bull. microsc. appl., 1956, 6, № 6, 185—188 (франц.)

Электронномикроскопическим и электронографич. методами показано, что при сливании кипящих р-ров $BaCl_2$ и $K_4Fe(CN)_6$ образуются кристаллы $K_2BaFe(CN)_6 \cdot 5H_2O$ (ромбоэдрич.) и $Ba_2Fe(CN)_6 \cdot 6H_2O$ (моноклин.), и указаны условия их образования. В. Вассерберг

20466. О текстуре напыленных пленок. Кьо (On the texture of evaporated films. Kehoe R. B.), Philos. Mag., 1957, 2, № 16, 455—466 (англ.)

В спец. камере электронографа испаряли в вакууме Cu, Ag и Au и конденсировали на подогретые плоскости спайности кристаллов галогенидов щел. металлов. Во время конденсации получали серию дифракционных картин и исследовали кристаллич. строение пленок в зависимости от их толщины. Толщина конденсированного слоя определялась по времени испарения известного кол-ва металла. Скорость осаждения составляла 3—4 Å в минуту. Во время каждого опыта (∼ 1 часа) т-ра подложки поддерживалась постоянной в пределах нескольких градусов. Для всех трех металлов при низких т-рах подложки наблюдалась беспорядочная кристаллизация, а при высоких т-рах происходил ориентированный рост. При этом плоскости осаждения металла параллельны плоскости спайности подложки [001], и направление [110] параллельно направлению [110] подложки. Кроме того, наблюдались двойники и ориентировка [112]. С ростом толщины пленок до 60—100 Å их строение становилось более совершенным, но при бо́льшей толщине слоя появлялась тенденция к нарушению ориентировок. Для каждой пары металл-подложка Ag/NaCl, Cu/NaCl и Au/NaCl определены 2 т-ры: T_0 —, ниже которой слой полностью дезориентирован, и *T* (мин.) —, выше которой наблюдалась полная ориентировка. Появление двойников и ориентировки (112) соответствует концу идеального свободного от напряжений роста. Соотношения ориентировок, размеры зерен и степени дезориентировки в различных уровнях пленки могут сильно различаться. Обсуждены наблюдавшиеся эффекты тонкой структуры. М. Бородкина

20467. Спектр колебаний атомов водорода в соли Рошелля. Бейкер, Уэббер (Hydrogen vibration spectra of Rochelle salt. Baker A. N., Webber D. S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 689—692 (англ.)

На спектрографе с решеткой получен ИК-спектр $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ в области 4550—8100 *см*$^{-1}$ в поляризованном свете и дана интерпретация полученного ИК-спектра и спектров комб. расс. Полосы 2938 и 2983 *см*$^{-1}$ отнесены к колебаниям C—H, а 5765 и 5860 *см*$^{-1}$ — к их обертонам, полоса 3405 *см*$^{-1}$ — к колебанию ν_1, 3472 *см*$^{-1}$ — к колебанию ν_3, 3265 *см*$^{-1}$ — к 2 ν_2, 4810 *см*$^{-1}$ — к 3 ν_2, 5050 *см*$^{-1}$ — к $\nu_2 + \nu_1$, 5150 *см*$^{-1}$ — к $\nu_2 + \nu_3$ и 3535 *см*$^{-1}$ — к колебанию O—H молекул воды. На основании поляризации полос в области 5000 *см*$^{-1}$ найдено расположение атомов H в кристалле. М. Дяткина

20468. Об ориентационных явлениях при росте кристаллов вдали от фазового равновесия. Бауэр (Über Orientierungserscheinungen beim Kristallwachstum fern vom Phasengleichgewicht. Bauer Ernst), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 4, 290—317 (нем.)

Рассмотрены структура и рост тонких слоев, напыленных из пара на подложку, вдали от фазового равновесия. Автор считает, что при этих условиях слои обладают преимущественной ориентацией, зависящей от условий их получения. Противоречия между результатами различных исследователей, по мнению автора, связаны с неконтролируемостью условий опытов и неучетом сложности всех явлений, происходящих при росте кристаллов. Вводится понятие ориентации, обусловленной образованием зародышей кристаллизации на подложке, и ориентации, связанной с их ростом. Предположено, что первая должна иметь место в начальной стадии роста возникших зародышей, т. е. в очень тонких слоях при сильном взаимодействии с подложкой. Второй же вид ориентации возникает в конечной стадии роста (в более толстых слоях), зависящей от условий напыления. Основное внимание уделяется последнему виду ориентации, т. е. случаю слабого взаимодействия напыленного слоя с подложкой. Приведен большой эксперим. материал по электронографич., микроскопич. и электронномикроскопич. исследованию структуры напыленных слоев ионных кристаллов (NaF, LiF, NaCl, PbS, CaF_2, BaF_2, MgF_2 и др.). Показано, что ориентация тонких слоев этих в-в зависит от направления напыления и что в-ва с одинаковой кристаллич. структурой могут обладать различной ориентацией (напр., LiF, NaF и NaCl или CaF_2 и BaF_2). Приводятся данные о влиянии типа подложки (медь, слюда, кварц и др.) и т-ры нагрева. Аналогичные данные приведены и для напыленных слоев металлов. Отдельно рассмотрены возможности ориентации в тонких слоях металлов с гексагон. плотноупакованной (Cd, Zn, Mg), куб. гранецентрированной (Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Al) и куб. объемноцентрированной (Ba, Fe, Cr) решетками. Д. Овсиенко

20469. К электронной теории металлических и полупроводниковых структур. Делингер (Zur Elektronentheorie metallischer und halbleitender Strukturen. Dehlinger U.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 1, № 4, 279—283 (нем.; рез. англ.)

Исследуется наличие и роль направленной связи (осуществляемой комбинациями атомных функций) в кристаллич. решетках элементов и соединений с металлич. проводимостью; металлич. связь трактуется с точки зрения модели почти свободных электронов. Направленная (ковалентная) связь превалирует в тех случаях, когда на атом приходится $\geqslant 2$ участвующих в образовании связи электронов и когда главное квантовое число не слишком велико. В Ga и переходных металлах присутствуют оба типа связей. При направленной связи последовательность зон определяется атомными функциями и, следовательно, главным образом атомными термами. Д. Белащенко

20470. Дырки и «когтевидные» дефекты в графите. Уббелоде (Hole and claw defects in graphite. Ubbelohde A. R.), Nature, 1957, 180, № 4582, 380 (англ.)

Обсуждаются свойства дефектов особого рода в решетке графита, когда один или несколько близкорасположенных в одной плоскости атомов С связываются с посторонними атомами или радикалами (C—H, C—OH, C=O и т. д.), а нормальная валентная связь между ними разрывается. Если это явление имеет место у двух соседних атомов С, то они отталкиваются друг от друга, и в кристаллич. слое образуется дырка. Если это происходит у края слоя, то образуется «когтевидный» дефект. При этом нарушение правильного расположения атомов может простираться на несколько атомных расстояний. Возможен и другой случай, когда с посторонним радикалом связан только один атом С, соседний же атом С, связанный с соседними атомными слоями, остается с некомпенсированным спином. Такой дефект может являться центром захвата для неспаренного спина. К. Толпыго

20471. Химическое взаимодействие дефектов в Ge и Si. Рейсс, Фуллер, Морин (Chemical interactions among defects in germanium and silicon. Reiss Howard, Fuller C. S., Morin F. J.), Bell. System Techn. J., 1956, 35, № 3, 535—636 (англ.)

Проведено эксперим. и теоретич. исследование взаимодействия дефектов (собственных и примесных) в кристаллах Ge и Si. Показано, что дефекты можно рассматривать как индивидуальные хим. в-ва и что р-ции между ними в твердом р-ре подчиняются тем же закономерностям, что и р-ции в водн. р-ре. Детально исследовано поведение примесного Li, для которого все закономерности наблюдаются в наиболее отчетливой форме. Исследованы образование комплексов между примесями (напр., LiB−), спаривание примесных ионов (Li+B−) и его влияние на некоторые свойства полупроводников и диффузия примесей. Приведен обзор работ в этой области за последние годы. А. Хейнман

20472. Плавление ионных кристаллов. Куросава (On the melting of ionic crystals. Kurosawa Tatsumi), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 4, 338—346 (англ.)

На основе теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля показано, что взаимодействие между дефектами решетки (дефектами по Френкелю в случае AgCl и по Шоттки в случае NaCl) приводит к резкому уменьшению эффективной энергии их образования вблизи некоторой крит. т-ры, близкой к т-ре плавления. В результате конц-ии дефектов резко увеличивается и происходит фазовый переход в жидкое состояние. По мнению автора, дефекты играют при плавлении ионных кристаллов более важную роль, чем колебания решетки. На основе предложенной теории в качеств. согласии с опытом вычислены скрытая теплота и изменение объема при плавлении, вязкость и ионная проводимость жидкостей. А. Хейнман

20473. Радиационный анализ криптона и ксенона и его использование при исследовании диффузии в серебре. Тобин (Radio-analysis of krypton and xenon and its use in diffusion experiments with silver. Tobin J. M.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 7, 398—403 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен новый метод исследования диффузии в системах газ — металл. В спец. разрядной трубке (кварцевой ампуле) проводится насыщение Ag газами и последующее извлечение газа при нагреве. После извлечения газа ампула без Ag помещается в реактор, а затем в газоанализатор, где ампула разбивается, после чего измеряется кол-во газа (по γ активности), экстрагированного из ампулы. Предложенный метод чувствителен к относительному изменению конц-ии в пределах 10^{-10}—10^{-8} *г-атом*. Ошибка измерения $< 5\%$. Определен коэф. диффузии D Kr в Ag при 500—800°; найдена экспоненциальная зависимость $D = 1{,}05 \times \exp(-35\,000/RT)$ *см²/сек*. Предполагается вакансионный механизм диффузии. Л. М.

20474. Поведение облученных в котле монокристаллов германия и кремния при травлении. Чжан (Etching behavior of pile-irradiated germanium and silicon single crystals. Chang Roger), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 385—387 (англ.)

Исследованы монокристаллы Ge и Si высокой чистоты с уд. сопротивлением 0,01 *ом см*, облученные при 20° потоком нейтронов 10^{14}—10^{17} *нейтрон/см²*. На по-

верхности облученных кристаллов обнаружена тонкая поверхностная зернистость, не наблюдающаяся на необлученных образцах и полностью исчезающая после отжига при 100—200° в течение нескольких часов. Результаты исследования истолкованы автором как доказательство неоднородного распределения дефектов при облучении Ge и Si в котле. Н. Тяпкина

20475. **Влияние облучения быстрыми нейтронами на рекомбинацию электронов и дырок в кристаллах германия. Вавилов В. С., Спицын А. В., Смирнов Л. С., Чукичев М. В.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 4, 702—705 (рез. англ.)

Облучение кристалла Ge быстрыми нейтронами приводит к уменьшению времени жизни τ неравновесных носителей. Сечение рекомбинационного захвата дырок дефектами, образовавшимися в n-Ge в результате облучения, равно $(1 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$ *см*$^{-2}$. Влияние нейтронного облучения на τ может быть использовано для измерения интегральных потоков быстрых нейтронов. Ш. Коган

20476. **Рентгенографическое исследование влияния одностороннего давления на структуру поликристаллического титаната бария. Исмаилзаде И. Г.**, Докл. АН СССР, 1956, 115, № 3, 479—482

20477. **Упрочнение монокристаллов алюминия небольшими добавками серебра. Хеснер, Шрейбер** (Über die Verfestigung von Aluminium-Einkristallen mit geringen Silberzusätzen. Haeßner Frank, Schreiber Dietrich), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 5, 263—271 (нем.; рез. англ.)

Исследовано влияние добавок Ag (0,0057—1,96%) на величину крит. касательного напряжения и на образование линий скольжения при растяжении монокристаллов Al, содержащих (в %): Cu 0,0017—0,0021, Si 0,0046—0,0090, Fe 0,0020—0,0033, Ni 0,0009—0,0011. Монокристаллы Al выращивали рекристаллизационным методом и подвергали их травлению для выявления включений, отжигу при 500° в течение 8—12 час. и затем охлаждению в печи или на воздухе. При содержании Ag до 0,125 ат.% диаграммы растяжения и характер образования линий скольжения почти такие же, как для чистого Al. При содержании Ag 0,5 ат.% крит. касательные напряжения для образцов, охлажденных на воздухе, увеличиваются в 3—4 раза; участок облегченного сдвига удлиняется на 300%. В медленно охлажденных кристаллах с 0,5 ат.% Al крит. касательные напряжения повышаются в среднем в 10 раз. Упрочнение не зависит от ориентации кристаллов. При испытании в жидком воздухе увеличение содержания Al до 0,5 ат.% может приводить не к повышению, а к снижению упрочнения. М. Ш.

20478. **ИК-спектры поглощения бифторидов в дисках щелочногалоидных солей. Образование смешанных кристаллов. Кетелар, Хас, Элскен** (Infrared absorption spectra of bifluorides in alkali halide disks. The formation of mixed crystals. Ketelaar J. A. A., Haas C., Elsken J. van der), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 3, 624—625 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения (в области 1200—1650 *см*$^{-1}$) $NaHF_2$, KHF_2 и NH_4HF_2 в нуйоле и в прессованных дисках KCl, KBr, KJ и NaBr. Спектры всех дифторидов в KCl одинаковы, тогда как спектры в нуйоле сильно отличаются друг от друга. Сделан вывод, что ион HF^{2-} входит в решетку KCl, образуя смешанные кристаллы. То же имеет место для KHF_2 и NH_4HF_2 в KBr. $NaHF_2$ в KBr дает дублетные полосы. Один из компонентов каждого дублета идентичен с полосой KHF_2 в KBr, а другой — с полосой $NaHF_2$ в нуйоле, что указывает на частичное образование смешанных кристаллов. KHF_2 в NaBr частично образует смешанные кристаллы. А. Хейнман

20479. **Инфракрасный спектр и кристаллическая структура гипса. Хаас, Сезерленд** (The infrared spectrum and crystal structure of gypsum. Hass M., Sutherland G. B. B. M.), Proc. Roy. Soc., 1956, A236, № 1207, 427—445 (англ.)

20480. **Оптическая плотность и толщина испаренных угольных пленок. Кослетт, Кослетт** (The optical density and thickness of evaporated carbon films. Cosslett Anna, Cosslett V. E.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 9, 374—376 (англ.)

20481. **Аномальная дисперсия монокристалла красной йодной ртути. Зискинд** (Dispersion anormale de monocristaux d'iodure mercurique rouge. Sieskind Manuel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 17, 1410—1412 (франц.)

20482. **Медь как активатор в кристаллах NaCl. Трнка** (Měd jako aktivátor v krystalech chloridu sodného. Trnka Jaroslaw), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 2, 187—192 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 3, 359—364 (нем.; рез. русск.)

Полярографическим методом установлено, что при введении Cu в качестве активатора в кристалл NaCl методом вытягивания из расплава NaCl, содержащего примеси CuCl и $CuCl_2$, медь всегда присутствует в готовом кристалле только в виде ионов Cu^+; это приписано автором термич. разложению $CuCl_2$ в расплаве по схеме: $2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl + Cl_2$. При введении активатора путем диффузии из порошка $CuCl_2$ в кристалл NaCl при 450° медь присутствует в виде Cu^{2+} и Cu^+. Исследовано распределение Cu по длине кристалла NaCl, вытянутого из расплава с примесью 10^{-3} Cu (мол. доля Cu^+/Na^+): части кристалла, выросшие позже, содержат больше Cu^+. С уменьшением скорости вытягивания от 0,33 до 0,016 *мм/мин* конц-ия Cu^+ в кристалле уменьшается до некоторого предельного значения. Коэф. распределения Cu (т. е. отношение конц-ии Cu в кристалле к конц-ии Cu в расплаве) растет с уменьшением конц-ии Cu в расплаве. А. Хейнман

20483. **Щелочногалоидный люминофор, активированный теллуром. Сугино** (アルカリ．ハライド-Te 螢燐光體．菅野曉），物性論究研, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 100, 144—154 (японск.)

20484. **К теории F-центров в смешанных кристаллах. Дейген М. Ф., Демиденко А. А., Чхартишвили Ю. В.** (До теорії F-центрів у змішаних кристалах. Дейген М. Ф., Димиденко О. А., Чхартишвілі Ю. В.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 24—29 (укр.; рез. русск., англ.)

Вычислены положения максимума F-полосы в смешанных кристаллах для малых конц-ий одной из компонент. Рассмотрены кристаллы KCl—RbCl, KCl—NaCl. Вычисления проводились для модели F-центра, в ближайшей координационной сфере которой один ион M основной решетки заменен примесным. Методами теории возмущений вычислены энергии основного и возбужденного состояний. В качестве Ψ-функции нулевого приближения использованы детальные волновые функции F-центра в чистом кристалле KCl. В качестве потенциала возмущения принималась разность атомных и самосогласованных поляризационных потенциалов основного и примесного ионов. Результаты расчета указывают на возможность осуществления в обоих рассмотренных кристаллах так называемого аномального сдвига максимума F-полосы. При добавлении в кристалл KCl небольших кол-в примеси RbCl (NaCl) частота максимума F-полосы сдвигается не по направлению к F-полосе в чистом RbCl(NaCl), а в обратную сторону. Экспериментально это явление наблюдено в кристалле KCl при добавлении к нему NaCl. Резюме авторов

20485. **О хемилюминесценции некоторых гидразидов изоникотиновой кислоты. Кро, Лущевский**

(O chemiluminescencji kilku hydrazydów kwasu izonikotynowego. Kroh J., Łuszczewski J.), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 647—649 (польск.; рез. англ.)
Изучена хемолюминесценция (ХЛ) некоторых гидразидов изоникотиновой к-ты. Показано, что гидразид изоникотиновой к-ты (I) проявляет сравнительно сильную ХЛ в присутствии гемина; ХЛ 1,2-двуизоникотинилгидразина и 1-изоникотинил-2-никотинилгидразина слабее, чем ХЛ I. А. Hulanicki

20486. **Исследование процесса сцинтилляции. Хардуик, Мак-Миллан** (Study of the scintillation process. Hardwick E. R., McMillan W. G.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1463—1471 (англ.)

20487. **Исследования спектров молекулярных кристаллов при низких температурах. Прихотько А. Ф.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 434—456
Обзор. Библ. 147 назв.

20488. **Электролюминесценция и электрофотолюминесценция. Орлов И. Н., Лямичев И. Я.**, Тр. Н.-и. ин-та. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1957, вып. 9 (45), 3—63

20489. **Температурная зависимость электролюминесценции. Хаке** (Temperature dependence of electroluminescence. Haake C. H.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 5, 291—298 (англ.)
Исследована яркость *I* электролюминесценции фосфоров ZnS · ZnO = (Cu, Pb, Cl) и ZnS = (Cu, Cl) при т-рах от —180 до +150° на частотах ν 15—10^4 *гц* и эффективном напряжении 400 *в*. *I* проходит через максимум в области ∼ 0°—100° (в зависимости от ν). Падение *I* приписано температурному тушению, вероятность которого принята равной вероятности тушения фотолюминесценции. Построена температурная зависимость идеальной *I* (I_i) в случае отсутствия тушения. С ростом т-ры I_i возрастает или стремится к насыщению, но никогда не уменьшается. Такой ход I_i объяснен на основе двухстадийного процесса электролюминесценции. Во время 1-й стадии — возбуждения — электроны освобождаются в зонах сильного поля и захватываются ловушками в соседних зонах слабого поля. Вероятность захвата зависит от т-ры и от *v*. Миграция электронов происходит столь быстро, что активатор не ионизуется, и свечение отсутствует; 2-я стадия процесса — возврат электронов в зоны сильных полей и их излучательная рекомбинация со свободными центрами люминесценции. Зависимость I_i от т-ры определяется скоростью термич. освобождения электронов из центров захвата на 2-й стадии процесса. Рассмотрено практич. значение полученных результатов. А. Хейнман

20490. **Изучение оптических и электрических свойств теллурида висмута Bi_2Te_3. Лагренοди** (Étude optique et électrique sur le tellurure de bismuth Bi_2Ti_3. Lagrenaudie J.), J. phys. et radium, 1957, 18, № 3, Suppl., 39—40 (франц.)

20491. **Первичный фототок в сульфиде кадмия. Херден** (Primary photocurrent in cadmium sulfide. Heerden P. J. van), Phys. Rev., 1957, 106, № 3, 468—473 (англ.)

20492. **Сегнетоэлектрические кристаллы (титанат бария и изоморфные с ним вещества). Савада, Номура** (強誘電體結晶 (チタン酸 バリウム同形體). 澤田正三, 野村昭一郎), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1262—1266 (японск.)

20493. **Исследование твердых растворов (Ba,Pb)-(Ti,Sn)O_3, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Мыльникова И. Е.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 3, 423—432
На основании собственных исследований электрич. свойств систем $BaTiO_3$—$BaSnO_3$, $BaSnO_3$—«$PbSnO_3$», «$PbSnO_3$»—$PbTiO_3$ и литературных данных по системам $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ — «$PbSnO_3$» и $PbTiO_3$ — $BaSnO_2$ (в ковычки взяты соединения, существование которых не доказано) построены ориентировочная диаграмма фазовых превращений в системе (Ba, Pb) (Ti, Sn)O_3 и диаграмма превращений из параэлектрич. фазы в сегнетоэлектрическую. Наивысшей точкой Кюри обладают твердые р-ры с высокой конц-ией $PbTiO_3$, наинизшей — с высокой конц-ией $BaSnO_2$. А. Хейнман

20494. **Пироэлектрические свойства колеманита. Чайновет** (The pyroelectric behaviour of colemanite. Chynoweth A. G.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 8, 511—514 (англ.)
С помощью нового высокочувствительного метода обнаружения пироэлектричества в кристаллах исследованы пироэлектрич. свойства колеманита (I) в интервале от т-ры жидкого He до +100°. В I обнаружен только один фазовый переход при —6°. Выше этой т-ры I не является пироэлектриком, ниже этой т-ры I — пироэлектрик и сегнетоэлектрик.
Резюме автора

20495. **Электропроводность пятиокиси ванадия. Кавагути** (五酸化バナジウムの透電率.河口武夫),化學, Кагаку, 1955, 25, № 9, 474 (японск.)

20496. **Электрическое сопротивление манганита (La, M)MnO_3. Тосима** (Manganite (La, Me,) MnO_3 の電氣抵抗. 十島創一郎), 物性論研究, Буссэйронкэнкю, 1956, № 93, 139—144 (японск.)

20497. **Влияние растворенных элементов на удельное сопротивление. Вашшел** (The effect of solute elements on resistivity. Vassel C. R.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 6, 350—351 (англ.)

20498. **Влияние упругих деформаций на электропроводность одновалентных металлов при высоких температурах. Ковтун Р. И.** (Вплив пружних деформацій на електропровідність одновалентних металів при високих температурах. Ковтун Р. І.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 30—42 (укр.; рез. русск., англ.)

20499. **О связи между электросопротивлением и потенциальной энергией в чистых металлах. Борелиус** (On the connection between electrical resistivity and potential energy in pure metals. Borelius G.), Arkiv fys., 1956, 11, № 3, 291—295 (англ.)

20500. **Связь между электрическим, тепловым и химическим пробоем твердых полупроводников. Новосельцев В. С.**, Уч. зап. Щербаковск. пед. ин-та, 1956, вып. 1, ч. 2, 169—182

20501. **О магнитных свойствах кристаллов типа арсенида никеля. Хиронэ, Адати** (On the magnetic properties of nickel arsenide type crystals. Hirone Tokutaro, Adachi Kengo), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 2, 156—163 (англ.)
Образование упорядоченной ориентации магнитных моментов катионов (спиновое упорядочение) в кристаллич. решетке кристаллов типа арсенида Ni исследовано теоретически в приближении мол. поля с учетом взаимодействия между парами катионов в кристаллич. решетке, являющимися соседями 1-й, 2-й и 3-й близости. Установлено существование различных типов ориентаций спинов. На основе полученных результатов рассмотрены магнитные свойства соединений. Теория применена для интерпретации магнитных свойств тройного твердого р-ра системы Mn—Cr—Sb. Резюме авторов

20502. **Парамагнитный резонанс марганца в монокристаллах галогенидов щелочных металлов. Форрестер, Шнейдер** (Paramagnetic resonance of manganese in single crystals of alkali halides. Forrester P. A., Schneider E. E.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 8, 833—837 (англ.)

В монокристаллах NaCl (I), KCl (II), KBr (III) и KJ (IV), содержащих Mn, авторы наблюдали, по отдельности и в разных сочетаниях, спектры трех типов: 1) широкий одиночный пик, 2) спектр сверхтонкой структуры (СТС), не зависящий от ориентации, 3) сложный линейчатый спектр, зависящий от ориентации. Интенсивность спектров 2 и 3 гораздо меньше, чем спектра 1. В кристаллах I, полученных из расплава и содержащих Mn в конц-ии 10^{-4}—10^{-6} *г/г*, наблюдался спектр типа 1; ширина линии 180—420 *гс*, $g = 2{,}015$. Если кристалл прокалить, то на спектр 1 накладываются спектры 2 и 3 с линиями шириною 15 *гс*. Спектры 2 и 3 появляются уже при т-ре прокаливания 50° С. При повышении т-ры прокаливания их интенсивность возрастает. Если кристалл нагреть почти до плавления и быстро охладить, то интенсивность линий СТС достигает 5% интенсивности линии типа 1. В кристаллах II, полученных из расплава и содержащих Mn в конц-ии 10^{-2}—10^{-6} *г/г*, наблюдается спектр 1; $g = 2{,}002$. Ширина линии (45—60 *гс*) указывает на обменное сужение. Форма линии зависит от способа прокаливания. После охлаждения (до 80° К) форма линии не меняется. В недостаточно прокаленных кристаллах наблюдается широкая (200 *гс*) линия; в то же время под микроскопом видны крупинки красного цвета. После прокаливания крупинки исчезают и линия сужается. В кристаллах II, III и IV, выращенных из р-ра, наблюдалась только СТС, $g = 2{,}0047$, $A = 95$ *гс*, ширина линий 50 *гс*. После прокаливания кристаллов II СТС исчезает и появляется узкая линия. Это превращение необратимо. При охлаждении II, III и IV до 80° К СТС исчезает, появляясь снова при комнатной т-ре. Спектр типа 1 может возникать в силу двух причин: *а*) атомы Mn удалены друг от друга, но расположены вблизи дефектов решетки, где хаотич. электрич. поля, благодаря существованию тонкой структуры, размывают СТС; *б*) атомы Mn образуют агрегаты, и обменные взаимодействия снимают СТС. В случае *б* линия у́же, чем в случае *а*. По-видимому, обмен имеет место, хотя бы частично, во всех изученных в-вах. Спектр типа 2 дают изолированные атомы Mn, заменяющие атомы K и Na в решетке и имеющие поэтому регулярное окружение. Значительная ширина линий СТС связана с нерегулярными искажениями решетки, возникающими при таком замещении. Вид полного спектра зависит от того, какая часть атомов Mn замещает атомы K и Na. Эти заключения подтверждаются также значениями констант СТС (уменьшение A с увеличением степени ковалентности связи Mn с окружением). Результаты показывают, что атомы Na легче замещаются атомами Mn, чем атомы K. Л. Шекун

20503. **Спектр парамагнитного резонанса марганца в монокристаллах галогенидов щелочных металлов, выращенных из растворов. Лоу** (Paramagnetic resonance spectrum of manganese in single crystals of alkali halides grown from solutions. Low W.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 8, 837—838 (англ.)

Парамагнитный резонанс наблюдался на 3 и 1 *см*, в монокристаллах NaCl и KBr, выращенных из водн. р-ров и содержащих 0,001—0,02 вес.% Mn. Спектры в этих двух солях значительно отличаются друг от друга. В случае NaCl на линию шириной 220 *гс* с $g = 2{,}010$ были наложены узкие (7—8 *гс*) линии изотропной сверхтонкой структуры (СТС) от ядер Mn^{55}, примерно в 100 раз менее интенсивные, чем широкая линия; их $g = 2{,}0022$, $A = 86{,}6$ *гс*. В спектре KBr наблюдаются только линии СТС, шириной по 40—45 *гс*, $g = 2{,}0043$, $A = 94{,}9$ *гс*. Спектр KCl, также изучавшийся автором, такой же, как спектр KBr. Широкая линия в NaCl почти не зависела от конц-ии Mn, в то время как другие авторы наблюдали сужение при увеличении конц-ии. По-видимому, характер внедрения примесей зависит от способа получения кристалла. Большой *g*-фактор Mn^{2+} в KBr (больший, чем *g* свободного электрона и почти всех исследованных соединений Mn), возможно, связан с изменением спин-орбитальной связи в ионе Mn при внедрении. Л. Шекун

20504. **Новый тип магнитного перехода в Mn_3ZnC. Брокхаус, Майерс** (New type of magnetic transition in Mn_3ZnC. Brockhouse B. N., Myers H. P.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 3, 313—323 (англ.)

Известно, что сплавы приближенного состава Mn_3ZnC ферромагнитны, но намагниченность их при насыщении имеет максимум вблизи 231° К. Рентгенографически и нейтронографически показано, что при 231° К имеет место переход 2-го рода; ниже этой т-ры ионы Mn находятся в упорядоченном состоянии, что приводит к тетрагональному искажению обычной куб. решетки и сложной магнитной структуре. Рассмотрена одна возможная магнитная структура. Выше т-ры перехода сплав, по-видимому, является нормальным ферромагнитным в-вом. Резюме авторов

20505. **Магнитострикция и магнитная анизотропия MnBi. Вильямс, Шервуд, Бутби** (Magnetostriction and magnetic anisotropy of MnBi. Williams H. J., Sherwood R. C., Boothby O. L.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 445—447 (англ.)

Установлено, что магнитострикция ориентированного поликристаллич. MnBi больше, чем у любого металла. Величина магнитострикции в направлении, параллельном полю 22 000 *э*, равна $250 \cdot 10^{-6}$, причем поле было перпендикулярно оси *с* ориентированных гексагональных кристаллитов. Это поле намагничивало образец до величины лишь немного большей, чем половина насыщения. Магнитострикция при насыщении была найдена путем экстраполяции ее как функции $(B—H)^2$ до насыщения и оказалась равной $-800 \cdot 10^{-6}$. Константы анизотропии $K_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-6}$ и $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$ *эрг/см*^{3} были найдены путем сопоставления теоретич. и эксперим. кривых намагничивания. Резюме авторов

20506. **Чисто-квадрупольный резонанс As^{75} в синтетическом клаудетите. Брей, О'Киф, Барнс** (As pure quadrupole resonance in synthetic claudetite. Bray P. J., O'Keefe George, Barnes R. G.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 792—793 (англ.)

As_4O_6 существуют в куб. (арсенолит, I) и моноклинной (клаудетит, II) формах. Авторы изучали чисто-квадрупольный резонанс (ЧКР) ядер As^{75} в II, в диапазоне т-р от 77° К до комнатной, и сравнивали с известными данными для I. Образцы I получались путем 36-часового прокаливания I при 185° С в атмосфере насыщ. водяного пара и, как показали опыты по ЧКР, состояли практически из чистого II. Частоты ЧКР в I и II близки (в среднем 116 *Мгц* для I и 109 *Мгц* для II, спектры состоят из одной линии), что указывает на близость характеров связей As—O в I и II. Этот вывод подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа. Интенсивность поглощения в II значительно меньше, чем в I. Температурные коэф. частот ЧКР в I и II заметно отличаются друг от друга ($2{,}3 \cdot 10^{-5}$ и $9{,}3 \cdot 10^{-5}$, соответственно). Л. Ш.

20507. **Рост кристаллов, как молекулярное явление. Коссель** (La çroissance des cristaux, phénomène moléculaire. Kossel W.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 2, 95—106 (франц.)

20508. **Свойства поверхностей кристаллов. Кристаллические грани без примесей и в присутствии посторонних веществ. Странский** (Propriétés des surfaces des cristaux. Faciès cristallins à l'état pur et en presence de substances étrangères. Stranski I. N.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 7—9, 359—382 (франц.)

Дана оценка различных энергетич. методов нахождения равновесной формы кристалла: метода минимума поверхностной энергии Гиббса — Вульфа и метода средней работы отделения частиц грани Странского — Каишева. Показано применение последнего в случаях ионных, гомеополярных и металлич. кристаллов. Предложено использовать простую модель кристалла для объяснения механизма роста. Эта модель применима также к исследованию равновесной формы кристалла в присутствии постороннего газа. По резюме автора

20509. **Рентгенографическое изучение урана в связи с явлением роста при облучении. Батенин И. В.,** Шаров Б. В., Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 261—262

Проведено рентгенографич. исследование (λCu-K_α) текстуры образцов U, удлинившихся в процессе облучения в реакторе. Сняты рентгенограммы 5 образцов в интервале углов $\theta = 15—60°$. Показано, что рост образцов U зависит от степени совершенства текстуры [010] в направлении удлинения U-прутка. С целью измерения напряжений 2-го рода в материале произведен замер ширины дифракционных линий на рентгенограммах и установлена прямая зависимость между шириной линий и радиационным ростом. Авторы объясняют это явление снятием напряжений путем неупругой деформации с образованием двойников и микротрещин. Л. Школьникова

20510. **Структурное исследование селеновых сферолитов. Тейс** (Strukturuntersuchung an Selensphärolithen. Theis W.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 10, 305 (нем.)

Исследована морфология сферолитов гексагон. Se, образующихся в виде центров кристаллизации при нагревании стекловидного осадка. На основании электронномикроскопич. исследования установлено, что макроскопич. иглы сферолита имеют мозаичноблочную структуру. Ось третьего порядка *c* расположена перпендикулярно радиусу сферолита. Молекулярные цепи в сферолитах располагаются тангенциально. И. Аникин

20511. **К вопросу о выращивании монокристаллов германия из расплава. Изергин А. П.** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 47—49

Описана конструкция вакуумных печей для кристаллизации Ge. Предлагается установка, в которой применен индукционный нагрев и нагреватель вынесен из объема печи. Часть печи, в которой происходит кристаллизация, изготовляется из прозрачного кварца. Отмечается, что при этом достигается более высокий вакуум (10^{-5} *мм* рт. ст.), чем в прежней установке с графитовым нагревателем. И. Аникин

20512. **Получение монокристаллов кремния методом вытягивания из расплава. Митренин Б. П., Бурдиашвили Ш. С., Шамба Н. А., Волков В. П., Ковырзин В. К., Соловьев Л. К.** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников, М., АН СССР, 1957, 24—34

Дается краткое описание печей для получения монокристаллов Si: с индукционным нагревом и графитовым нагревателем сопротивления. Вакуум $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Скорость вытягивания 0,5—1 *мм/мин.* Описываются монокристаллы диам. 15—20 и длиной 240 *мм.* Отмечается, что загрязнения в виде шлака или SiO_2 (при недостаточном вакууме) на поверхности расплава препятствуют получению монокристаллов; так же отрицательно на качество кристаллов сказывается вибрация установки. Указывается на необходимость соблюдать определенную ориентировку затравки, скорость вытягивания и рабочую т-ру расплава. Изучение распределения примесей (Sb, Ag, Ta, Fe) с помощью меченых атомов показало, что примеси Sb и Ag удаляются дистилляцией при т-ре опыта 1500°, Ta и Fe входят в состав кристалла. И. Аникин

20513. **Выращивание монокристаллов кремния и германия большого диаметра. Раньян** (Growth of large diameter silicon and germanium single crystals. Runyan W. R.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 12, 1562 (англ.)

Для исследования физ. и оптич. свойств монокристаллов Ge и Si на пластинах больших размеров выращены монокристаллы Ge диам. ~ 150 *мм* при весе ~ 1,8 *кг* и Si диам. ~ 100 *мм* при весе ~0,45 *кг*. Использован модифицированный кристаллизатор Тил-Литтла с ВЧ подогревателем (20 *квт*). Терморегулятор пропорционального типа с термопарным датчиком обеспечивал постоянство т-ры с точностью несколько десятых градуса. В качестве теплоизоляции применен литой огнеупор и кварцевый войлок. Кристаллы выращивались в атмосфере He, рост шел по направлению [111]. Скорость перемещения составляла 0,0025—0,015 *мм/сек.* В качестве вытяжного вала использован стержень диам. 19 *мм*, верхняя часть которого охлаждалась сухим льдом со спиртом. И. Рез

20514. **Получение монокристаллов AlSb и изучение их свойств. Петров Д. А., Миргаловская М. С., Стрельникова И. А., Комова Э. М.** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 70—79

Создана методика получения монокристаллов AlSb; получены монокристаллы *p*- и *n*-типа проводимости и изучены их характеристики; доказана технич. возможность получения как точечных, так и плоскостных диодов из AlSb. По выводам авторов

20515. **Рост кристаллов нитрата свинца из водного раствора. Вильямс** (The growth of lead nitrate crystals from aqueous solution. Williams Anne P.), Philos. Mag., 1957, 2, № 15, 317—322 (англ.)

Наблюдался слоистый рост кристаллов $Pb(NO_3)_2$ из пересыщ. водн. р-ра. Кристаллы росли в капле р-ра, процесс их роста исследовался микроскопически в проходящем свете. При быстром росте слои росли беспорядочно, центров роста автор не замечал. При более медленном росте образовывались спирали. Рассмотрен различный тип спиралей. Описаны препятствия, связываемые с линиями скольжения, для прохождения слоев, которые действуют как центры роста и обычно параллельны какому-либо кристаллографич. направлению в кристалле. Наблюдался рост кристаллов с примесью метиленового синего. Добавление небольших кол-в примеси приводит к появлению граней куба. Слоистый рост на гранях октаэдра продолжается, слои становятся толще и поверхность грани приобретает штриховку. Е. Дукова

20516. **Синтез монокристаллов ортотитаната магния методом плавления в пламени. Таки** (ベルヌーイ法による正チタン酸マグネシウム單結晶の合成. 瀧貞男), **工業化學雜誌,** Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 50, № 1, 18—19 (японск.)

20517. **Получение монокристаллов титаната бария. Эсташ** (Production de monocristaux de titanate de baryum. Enstache Hubert), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 8, 1029—1031 (франц.)

Предварительно исследовалась растворимость $BaTiO_3$ (I) в KF в интервале 840—1044°. При охлаждении р-ра I в KF с примесью Fe_2O_3 получались кристаллы различной формы в зависимости от начальной т-ры р-ра и скорости охлаждения. При охлаждении со скоростью 10 град/час в Pt-тигле с объемом 150 *см*³ смеси 100 *г* KF и 16 *мг* Fe_2O_3 и кол-ва I, необходимого для наступления кристаллизации при 940°, получались вполне прозрачные кристаллы в виде кубов с ребром в 5 *мм.* Г. М.

20518. Исследование применения гексаметафосфата для ускорения роста кристаллов. Муротани, Сирасаки, Кодайра (鹽類晶出に及ぼすヘキサメタリン酸ナトリウム添加の影響. 第2報. 室谷寛, 白崎高保, 小平博之), 日本鹽學會誌, Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci. Japan, 1956, 10, № 6, 278—283 (японск.; рез. англ.)

Продолжая изучение влияния $(NaPO_3)_6$ (I) на рост кристаллов (РЖХим, 1958, 393), авторы установили, что при кристаллизации NH_4Cl, KCl, KBr и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ совместное использование I и Mn^{2+} (или Mg^{2+}), взятых в сравнительно малых кол-вах, эффективно в определенном интервале весовых соотношений. При этом NH_4Cl кристаллизуется не в виде дендритов, а в довольно крупных кубах, KCl и KBr — в виде крупных октаэдров, часто имеющих грань {100}. Кристаллы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, образующиеся в результате р-ции между $CaCl_2$ и $NaSO_4$, если эта р-ция происходит в силикагеле, содержащем I и Mn^{2+}, представляют собой крупные прозрачные призмы с развитой {010}; при использовании вместо I лимонной к-ты образуются полупрозрачные неправильные призмы. П. Зоркий

20519. Простой метод получения монокристаллов для исследования с помощью инфракрасных спектров поглощения. Такэути, Комацу, Ито, Сайки (赤外線吸收分析用單結晶の簡易製造法. 武内次夫, 小松泰男, 伊藤辰晃, 齊木博), 山梨大學工學部研究報告, Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts. Fac. Engng Yamanashi Univ., 1956, № 7, 101—103 (японск.)

20520. Геометрия плоскостей решетки. II. Кристаллография краевых дислокаций. Джаусон, Дав (The geometry of lattice planes. II. Crystallography of edge dislocations. Jaswon M. A., Dove D. B.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, 806—810 (англ.)

Рассматриваются кристаллографич. операции для построения дислокаций с данным вектором Бургерса в любой структуре. Теория скользящих дислокаций в гексагон. плотноупакованной структуре и структурах типа алмаза, а также применяется для построения сидячих дислокаций в ГЦК и в ОЦК. Часть I см. РЖХим, 1956, 53727. Ю. Векилов

20521. Химическое травление и узоры ямок травления на кристаллах PbS. Бребрик, Сканлон (Chemical etches and etch pit patterns on PbS crystals. Brebrick R. F., Scanlon W. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 607—608 (англ.)

Использовано хим. травление для полировки, удаления тонких поверхностных слоев и обнаружения ямок травления на кристаллах PbS. Для полировки использован состав из конц. к-т: 30 ч. HCl, 10 ч. HNO_3 и 1 ч. CH_3COOH. Указывается, что в зависимости от условий травления (т-ры и времени) грубозернистую поверхность можно превратить в зеркальную. Проводилось медленное травление в р-ре состава 1 ч. конц. HCl и 3 ч. р-ра тиомочевины конц-ии 100 *г/л*. На природных кристаллах обнаружен узор ямок травления в виде линий, параллельных плоскости спайности {100}, чего не обнаружено на искусств. кристаллах. Узор, типичный для природных кристаллов, исчезает после нагревания кристаллов PbS в парах S. Указывается, что ямки травления ассоциируются с дислокациями. Из-за меньшей растворимости PbSe и PbTe в указанном р-ре узоры травления слабо выявлены на кристаллах PbSe и почти не обнаруживаются на PbTe. И. Аникин

20522. Некоторые аспекты клинообразных доменов в кристалле $BaTiO_3$. Накамура, Кинасэ, Като (Some aspects of wedge-shaped domains in $BaTiO_3$ crystal. Nakamura Terutaro, Kinase Wataru, Katō Yoshinori), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 836—837 (англ.)

У монокристалла $BaTiO_3$ наблюдался не описанный ранее тип доменной структуры, связанный с некоторым изгибом кристалла внутренними напряжениями в процессе приготовления образца. В. Исунов

20523. Спиральное разрушение кристаллов при испарении. Брандштеттер (Spiralabbau der Kristalle durch Verdampfung. Brandstätter Maria), Mikroskopie, 1957, 12, № 1-2, 32—38 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось разрушение кристаллов фенилуксусной к-ты, 2,3-бензофлюорена и фенантрена при испарении. Наблюдения в поляризованном свете показали, что процесс разрушения происходит аналогично процессу роста: на грани кристалла появляются спиральные углубления, которые растут по мере испарения кристалла. Наблюденные фигуры разрушения аналогичны спиралям и фигурам с концентрич. ступенями, появляющимися при росте. Кристаллы, полученные путем сублимации из пара, а также путем кристаллизации расплава или р-ра, вели себя одинаково. Ю. Кришталь

См. также: Рентгеногр. исслед. 20866, 20868, 20869. Электрономикроскопич. исслед. 20709. Магнитный резонанс 20406. Фазовые превращения 20626, 20887. Термодинамика 20350, 20581, 20583, 20585. Магнитные св-ва 20584. Спектры и др. оптич. св-ва 20334, 21112, 21083. Рост 20614, 20615, 23676, 23677. Приборы и оборудование 21256

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

20524. Собственные значения и собственные функции бозе-системы твердых сфер и ее низкотемпературные свойства. Ли, Хуан, Ян (Eigenvalues and eigenfunctions of a Bose system of hard spheres and its low-temperature properties. Lee T. D., Huang Kerson, Yang C. N.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1135—1145 (англ.)

Рассматривается система бозевских частиц, взаимодействующих как абсолютно твердые шарики диаметра *a* при заданной плотности ϱ, такой, что $(\varrho a^3)^{1/2} \ll 1$. Предполагается, что такая модель качественно правильно описывает ряд свойств гелия при низких т-рах. Метод псевдопотенциала (РЖХим, 1958, 3471) применяется к вычислению в виде разложения по степеням малого параметра ϱa^3 основного одночастичного энергетич. уровня и его волновой функции, энергетич. спектра вблизи основного уровня, $D(r)$ — бинарной функции распределения (r — расстояние между двумя частицами). Два первых члена разложения для основного уровня совпадают с известным результатом (РЖХим, 1957, 71020), полученным другим методом, и два члена разложения для первых возбужденных уровней совпадают с результатом Н. Н. Боголюбова (J. Phys. U.S.S.R., 1947, 2, 23). $D(r)$ найдена в неявном виде. Вводится «корреляционная длина» $r_0 = (8\pi a\varrho)^{-1/2}$, которая характеризует «масштаб» взаимодействия в данной модели. В частности, при $r \ll r_0$ $D(r) \to (1-a/r)^2 + O(a/r)$. Обсуждается применимость метода псевдопотенциала к рассматриваемой задаче; выясняется, что он пригоден только для нахождения первых членов разложения по степеням ϱa^3. Показывается, что полученное выражение для энергетич. спектра фононов применимо только в области импульсов, не превышающих некоторого определения значения. В заключение показывается, в какой степени полученные результаты согласуются с моделями, принятыми в работах по теории сверхтекучести. Т. Хазанович

20525. **Неидеальный бозе-газ с взаимодействием типа жестких шаров. Хуан, Ян, Люттингер** (Imperfect Bose gas with hard-sphere interaction. Huang Kerson, Yang C. N., Luttinger J. M.), Phys. Rev., 1957, 105, № 3, 776—784 (англ.)

Квантовомеханический метод исследования задачи N жестких шаров, развитый в предыдущей работе (РЖХим, 1958, 3471), применен к неидеальному бозе-газу из частиц, взаимодействующих, как жесткие шары. Вычислена статистич. сумма состояний с точностью до членов порядка $(a/\lambda)^2$, где a — диаметр жестких шаров, $\lambda = (2\pi h^2/mkT)^{1/2}$ — «тепловая длина волны» порядка дебройлевской длины волны частицы с энергией kT. Рассматриваемый случай соответствует низким т-рам. Получено приближенное ур-ние состояния газообразной фазы путем вычисления всех вириальных коэф. с точностью до $(a/\lambda)^2$. Отмечено, что энергетич. спектр изучаемой системы, полученный в первом приближении в предыдущей работе, обладает рядом интересных особенностей. Показано, что фазовый переход в «газе», соответствующем исследованной системе, скорее должен носить характер обычного перехода газа в жидкость, чем бозе-эйнштейновской конденсации. В. Жарков

20526. **Определение по данным термодиффузии силовых постоянных для неоднородных пар молекул, взаимодействующих по закону экспонента — шестая степень. Сривастава, Сривастава** (Force constants for unlike molecules on exp-six model from thermal diffusion. Srivastava B. N., Srivastava K. P.), Physica, 1957, 23, № 2, 103—117 (англ.)

По температурной зависимости коэф. термодиффузии для газовых смесей Ne-A, Ne-Kr, A-N_2 авторы определяют параметры α, ε и r_m exp-6-потенциала для неодинаковых молекул. Для определения параметров α_{12} и ε_{12} применялся метод, предложенный ранее (РЖХим, 1956, 21874). Параметр $(r_m)_{12}$ определялся подстановкой соответствующих величин α_{12} и ε_{12} в теоретич. выражение для вязкости, самодиффузии или термодиффузии с привлечением эксперим. данных. Значения коэф. термодиффузии, подсчитанные для ряда т-р по ф-ле Кихара (Kihara T., J. Phys. Soc. Japan., 1951, 6, 289), с использованием полученных таким путем параметров α_{12}, ε_{12} и $(r_m)_{12}$, согласуются с опытом в пределах эксперим. ошибок. Показано, что комбинационные правила, предложенные Мейсоном и Райсом, не соблюдаются и предлагаются новые комбинационные правила: $\alpha_{12}/(r_m)_{12}=(1/2)\,[\alpha_{11}/(r_m)_{11}+\alpha_{22}/(r_m)_{22}]$, $(r_m)_{22}=(1/2)\,[(r_m)_{11}+(r_m)_{22}]$, $\varepsilon_{12}=(\varepsilon_{11}\cdot\varepsilon_{22})^{1/2}$, $\varepsilon_{12}(r_m)_{12}^6/(1-6/(\alpha_{12})=[\varepsilon_{11}(r_m)_{11}^6\cdot\varepsilon_{22}(r_m)_{22}^6]^{1/2}/[(1-6/\alpha_{11})\cdot(1-6/\alpha_{22})]^{1/2}$. С. Еркович

20527. **О флуктуациях координационного числа в простых жидкостях. Прохоренко В. К., Фишер И. З.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2145—2146

Выведена ф-ла для подсчета средних квадратичных флуктуаций координационного числа $\bar{z}=z(T, v)$ в суперпозиционном приближении по функции радиального распределения $g(r)$, имеющая вид: $\overline{(z-\bar{z})^2}=\bar{z}-z^2+(8\pi^2/V^2)\int_0^{r_1}\int_0^{r_1} g(r)\,g(\rho)\left\{\int_{|r-\rho|}^{r+\rho} g(t)\,t\,dt\right\}\rho r\,d\rho\,dz$. Экспериментально $g(r)$ для Ar использована для расчета флуктуации z в жидком Ar. Поскольку оказалось, что флуктуации z значительны, авторы полагают, что следует критически отнестись к употреблению понятия координационного числа в теории жидкостей. В. Цукерман

20528. **О термодинамических функциях сверхтекучих пленок гелия. Архипов Р. Г.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 3, 822—823

Для жидкого He, имеющего свободную поверхность, вычислены связанные с поверхностью (отнесенные к единице ее площади) свободная энергия и теплоемкость. Поверхностная часть теплоемкости сравнивается с фононной частью объемной теплоемкости при $l \approx 0{,}7\cdot 10^{-6}\cdot T^{-3/2}$ *см*, а поверхностная часть нормальной плотности сравнима с фононной при $l \approx 6\cdot 10^{-6}\cdot T^{-1/2}$ (l — толщина пленки). В. Цукерман

20529. **Исследования ньютонова течения. V. Дальнейшая проверка уравнения вязкости в функции от свободного объема. Дулитл, Дулитл** (Studies in Newtonian flow. V. Further verification of the free-space viscosity equation. Doolittle Arthur K., Doolittle Dortha B.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 8, 901—905 (англ.)

В предыдущих статьях (Doolittle A. K., J. Appl. Phys., 1951, 22, 1471; 1952, 23, 236) было показано, что для нормальных предельных углеводородов (от C_5 до C_{64}) удовлетворяется ур-ние для вязкости $\ln\eta = B(V_0/V_f)+\ln A$ (1), где V_0 — спец. образом определяемое предельное значение уд. объема жидкости при 0° K, V — свободный объем, равный $V-V_0$, где V — уд. объем при данной т-ре. Показано, что вычисление значений V_0 по ур-нию (1) из эксперим. данных для η дает хорошее согласие с ранее опубликованными значениями V_0, полученными экстраполяцией данных по плотности. Этим же методом вычислены значения V_0 для Hg, Na, C_6H_6 и H_2O. Во всех случаях ур-ние (1) обеспечивает более хорошую подгонку кривой, чем ур-ние Андраде $\ln\eta = B/T + \ln A$. Д. Диатроптов

20530. **Некоторые вопросы молекулярного рассеяния света в жидкостях. Фабелинский И. Л.**, Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 355—410

Обзор. Библ. 122 назв. А. Алмазов

20531. **К рассеянию света в жидкостях. Попытки определения константы Рэлея в бензоле. Кабанн** (Sur la diffusion de la lumière dans les liquides. Les essais de détermination de la constance de Lord Rayleigh dans le benzène. Cabannes Jean), Ann. phys., 1956, 1, nov.-déc. 857—869 (франц.)

Продолжение дискуссии о «высоких» и «низких» значениях констант Рэлея R стандартных жидкостей. Ввиду систематич. расхождений значений R, найденных путем измерений, автор предпочитает непосредственный расчет по ф-ле Смолуховского — Эйнштейна, с учетом деполяризации рассеяния. В процессе расчетов показано, что наличие или отсутствие корреляций между флуктуациями плотности в соседних элементах объема не отражается на значении R. Окончательная ф-ла для R, помимо длины волны λ, универсальных констант и поправки на деполяризацию, содержит лишь показатель преломления и коэф. изотермич. сжимаемости. Подстановка этих величин для бензола сразу дает (при $\lambda = 550$ *мμ*) $R \approx 30\cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$, т. е. «низкое» значение. С. Френкель

20532. **Межмолекулярные силы и энергия активации вязкого течения в жидкостях. Хиггинс, Ро** (Intermolecular forces and the activation energy for viscous flow in liquids. Higgins T. H., Raw C. J. G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 623—624 (англ.)

Опираясь на выражение Борна — Грина для вязкости $\eta=(2\pi\cdot 10^{-5})\,(42\,\pi m\gamma)^{1/2}\,n^2 r_0\,\exp\,(-\Phi(r_0)/kT)$ (Born M., Green H. S., A General kinetic theory of Liquids, Cambridge University Press. New York, 1949), авторы получают для энергии активации вязкости $\Delta E = -N\Phi_1(r_0)$, где $\Phi_1(r_0)$ — дисперсионная энергия между двумя симметричными, неполярными молекулами, находящимися на расстоянии r_0; ее можно оценить, напр., по Слэтеру — Кирквуду (Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev.,

1931, 37, 682). Окончательно получается $\Delta E = (^3/_4)\,N \cdot (a_0P)^{1/2} e^2 \alpha^{3/2} r_0^{-6}$. Вообще, авторы приходят к выводу, что имеет место соотношение: $\Delta E = -N\Phi(r_0)\,f(n)$, где $f(n)$ — некоторая функция плотности. В. Цукерман

20533. Поверхностное натяжение и кубическое расширение. Мурти (Surface tension and cubical expansion. Murty T. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, 371—372 (англ.)

Комбинируя результаты, опубликованные ранее (Mukherjee, J. Indian Chem. Soc., 1949, 26, 493; Friend, Nature, London, 1942, 50, 432), автор выводит соотношение между поверхностным натяжением жидкости σ и ее коэф. куб. расширения α, имеющее вид: $\exp(\alpha T) = AB/\sigma^2 + B$, где A и B выражаются через параметры ур-ния Френда и приближенно могут считаться постоянными. Как показала проверка на 14 жидкостях, $\exp(\sigma T)$ как функция $1/\sigma^2$ действительно представляет собой прямую линию. Предложен следующий вариант ур-ния Этвёша: $\exp(2\alpha T/3) = D(T_{кр} - T)/\sigma$. В. Цукерман

20534. Опыт уравнения состояния жидкой ртути. Герасимов Н. М., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1957, А, № 114, 13 стр.

Для интервала т-р от —30 до 20° и давлений до 1200 *атм* испытано 7 ур-ний состояния для жидкой Hg. Наиболее подходящими оказались ур-ния: $(a_1p + a_2p^2 + P_0)(v - b) = RT$ с $a_1 = 0{,}673225$, $a_2 = 1{,}71360 \cdot 10^{-5}$, $P_0 = 16357{,}66$, $b = 0{,}903971$ (получено по изотерме при 20° по точкам 0, 2, 5 и 8 тыс. *атм*) и $(a_1p + a_2p^2 + a_3p^3 + P_0)(v - b) = RT$ с $a_1 = 1{,}226322$, $a_2 = 4{,}546257 \cdot 10^{-5}$, $a_3 = 1{,}833347 \cdot 10^{-9}$, $P_0 = 22048{,}8$, $b = 0{,}929689$ (при 20°) и с $a_1 = 0{,}970249$, $a_2 = 3{,}916295 \cdot 10^{-5}$, $a_3 = 6{,}284250 \cdot 10^{-10}$, $P_0 = 19426{,}98$, $b = 0{,}921821$ (при 0° С). За единицу давления принята *атм*, за единицу объема — объем граммолекулы жидкой ртути при 0° и 1 *атм* (14,7549 *см³/моль*). В. Цукерман

20535. Рентгенографическое исследование ближнего порядка амальгам кадмия в жидком состоянии. Карликов Д. М. (Рентгенографічне дослідження ближнього порядку амальгам кадмію у рідкому стані. Карликов Д. М.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 43—48 (укр.; рез. русск., англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (в монохроматизированном Cu-излучении) жидких р-ров Cd в Hg с конц-иями 13,9 ат.% Cd, 16,5%, 18% (все при 70°) и 30,8% (при 110°). Полученные кривые интенсивности рассеяния подобны кривым для чистых металлов и отличаются от них лишь положением максимумов, которые занимают промежуточные значения между положениями их в чистых компонентах. Функции атомного распределения жидких амальгам осциллируют около средних их значений (парабол). С увеличением конц-ии Cd в р-ре наблюдается уменьшение высоты 1-го максимума с одновременным его расширением, постепенный размыв 2-го максимума и сдвиг 3-го максимума в сторону меньших значений r. Координационное число при этом увеличивается от 8,3 до 8,8. Анализ дифракционной картины показывает, что жидкие амальгамы Cd относятся к группе физ. р-ров, у которых межатомные силы таковы, что комбинации одноименных и разноименных атомов энергетически равноценны, т. е. $U_{12} = (U_{11} + U_{22})/2$. В. Урбах

20536. Структура жидкой ртути. Скрышевский А. Ф., Карликов Д. М., Карликова Д. П. (Структура рідкої ртуті. Скришевський А. Ф., Карликов Д. М., Карликова Д. П.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 49—53 (укр.; рез. русск., англ.)

Проведено (с использованием ранее опубликованной методики, см. пред. реф.) рентгенографич. исследование жидкой Hg при комнатной т-ре. Кривая интенсивности подобна кривым, полученным другими авторами (Debye P., Menke H., Physik. Z., 1930, 31, 797; Данилов В. И., Неймарк В. Е., Ж. эксперим. и теор. физики, 1935, вып. 8, 724; РЖХим, 1956, 9238). Как и в этих работах, «внутренний» дифракционный максимум (Boyd R. N., Wakeham H. R. R., J. Chem. Phys., 1939, 7, 958; Cambell J. A., Hildebrand J. H., J. Chem. Phys., 1943, 11, 330) не наблюдался. Радиальная функция распределения имеет четко выраженные максимумы при r, равном 3,12; 4,1 и 6,1 A. Анализ этих и литературных данных показывает, что в жидкой Hg наиболее вероятное расстояние между ближайшими атомами равно 3,12 A, а среднее координационное число ~ 8. В. Урбах

20537. Изучение расплавленных солей дифракцией рентгеновских лучей при высоких температурах. I. Структура жидкого состояния фторидов LiF, NaF и KF. Зажицкий (Étude des sels fondus par diffraction des rayons X aux températures élevées. I. Structure à l'état liquide des fluorures LiF, NaF et KF. Zarzycki Jerzy), J. phys. et radium, 1957, 18, № 7, Suppl., A65—A69 (франц.)

Изучалось рассеяние рентгеновских лучей (линии Mo-K_α) в расплавленных фторидах LiF, NaF и KF при т-рах 860, 1000 и 870° соответственно. По данным для интенсивности построена средняя радиальная функция атомного распределения для каждого в-ва. Первый пик на каждой кривой интерпретируется как распределение ближайших пар атомов металл — фтор, второй пик — как распределение ближайших пар одноименных атомов. Автор предлагает модель структуры расплавленных фторидов. И. Фишер

20538. Предельная величина наблюдаемой интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного от жидкостей под малыми углами. Фурне (Valeur limite, pour les très faibles angles, de l'intensité observable du rayonnement X diffusé par les fluides. Fournet G.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 11, 940—943 (франц.)

Проведено теоретич. исследование в рамках классич. теории (статистика Больцмана) по определению интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного от жидкостей. Развиты и уточнены результаты, полученные ранее (Yvon J., Acutualités Scientifiques et Industrielles, Hermann, № 542, № 543). Полная интенсивность рассеянного излучения представлена в виде суммы так называемой наблюдаемой интенсивности, линейно зависящей от числа рассеивающих частиц, и дополнительного члена, который зависит от формы облучаемого объема. Показана роль дополнительного члена, который имеет отличное от нуля значение лишь при малых (меньше 1°) углах рассеяния. Эта роль существенно зависит от того, какая часть исследуемого объема подвергается облучению. Рассмотрены 2 предельных случая: когда облучается весь исследуемый объем либо его очень малая часть. Развитая теория дает согласующийся с другими работами результат в обоих предельных случаях. И. Никифоров

20539. О структуре жидкого калия. Лашко А. С. (Про структуру рідкого калію. Лашко О. С.), Укр. фіз. ж., 1956, 1, № 4, 403—406 (укр.; рез. русск.)

Рентгенографически исследован жидкий K при т-рах 100 и 300°. Рентгенограммы получены в монохроматич. Mo-K_α-излучении с цилиндрич. образцов. Кривые атомного распределения вычислены гармонич. методом. Анализ кривых атомного распределения указывает на сходство структуры жидкого K и жидкого Na. Из измерения положения и площади первого максимума на кривой атомного распределения определены координационное число и радиус координационной

сферы. При т-ре 100° координационное число равно 10, расстояние между ближайшими атомами ~4,7А. С повышением т-ры К до 300° радиус координационной сферы несколько увеличивается, а координационное число уменьшается до 9. Резюме автора

20540. **Вязкость углекислого газа между 0° и 75° С и давлениях до 2000 *атм*. Михелс, Ботзен, Схюрман** (The viscosity of carbon dioxide between 0° C and 75° C and at pressures up to 2000 atmospheres. Michels A., Botzen A., Schurman W.), Physica, 1957, 23, № 2, 95—102 (англ.)

Вязкость углекислого газа измерена методом транспирации при т-рах 0°—75° и давл. до 2000 *атм*. Измерения, описанные ранее (РЖХим, 1956, 60982), обнаружили неожиданное увеличение теплопроводности Ar вблизи крит. плотности. Поэтому на крит. область было обращено спец. внимание, хотя метод протекания не особенно подходит для этой области. Вязкость CO_2 выше 40° обычным образом зависит от давления, но значительно расходится с теорией Энскога. В крит. области вязкость обнаруживает аномальное поведение такое же, как у теплопроводности Ar. Измерения вязкости Ar не обнаружили этого эффекта, но в этом случае т-ры были выше по отношению к крит. т-ре, чем в измерениях с CO_2. Результаты сопоставлены с данными других авторов. Резюме авторов

20541. **Сжимаемость смесей этилена с четыреххлористым углеродом. Ефремова Г. Д., Леонтьева Г. Г.**, Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 5—10

Измерены мол. объемы гомог. смесей 99,7%-ного этилена, полученного дегидратацией этилового спирта, с CCl_4 (уд. в. 1,5846 *г/см*³ при 25°) при 25 и 50° и давлениях от 98 до 582 *ат* и при 100° и давлениях от 107,5 до 388 *ат*. В автоклав и измеритель объема вводили CCl_4, подавали этилен под давлением выше крит. давления смеси и перемешивали электромагнитной мешалкой. Исходная смесь, содержавшая 95 мол.% CCl_4, от опыта к опыту обогащалась этиленом. Результаты измерений приведены в виде таблиц и графиков. При давлении ~100 *ат* мол. объем смеси уменьшается с увеличением содержания этилена, проходит через минимум, после чего резко возрастает, превышая начальный мол. объем. Э. Левина

20542. **Адиабатический пьезооптический коэффициент тяжелой воды. Нараянасвами, Нараянан, Кришнан** (Adiabactic piezo-optic coefficient of heavy water. Narayanaswamy C. K., Narayanan P. S., Krishnan R. S.), Nature, 1957, 180, № 4584, 497—498 (англ.)

Интерферометрическим методом (Raman C. V., Venkataraman K. S., Proc. Roy. Soc., 1939, **A171**, 137; Venkataraman K. S., Proc. Ind. Acad. Sci., 1939, 10, 121) адиабатич. пьезооптич. коэф. $(\partial n/\partial p)_\varphi$, где n — показатель преломления, p — давление, φ — энтропия), D_2O (чистоты 99,8%) найден равным $10{,}51 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$. Табулирован также ряд других характеристик обычной и тяжелой воды. В. Цукерман

20543. **Диэлектрические свойства метилового и этилового спиртов на длинах волн 3—52 *см*. Грант** (The dielectric properties of methyl and ethyl alcohols in the wavelength range 3 cm — 52 cm. Grant E. H.) Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 10, 937-944 (англ.)

Измерения проводились на известной аппаратуре (Buchanan T. J., Proc. Instn. Elect. Engrs, 1952, 99, 61). Эксперим. точки ложатся на полуокружности (Cole K. S., Cole R. H., J. Chem. Phys., 1941, 9, 341). Оба спирта обладают релаксацией в исследованном интервале с длиной волны релаксации при 20° 10 *см* (CH_3OH) и 131 *см* (C_2H_5OH). Дисперсия может быть охарактеризована простым релаксационным механизмом или незначительным распределением времен релаксации. Отмечается расхождение результатов с некоторыми литературными данными. В. Цукерман

20544. **Диэлектрическая дисперсия в вязких полярных жидкостях. Уинслоу, Гуд, Бергхаузен** (Dielectric dispersion in viscous polar liquids. Winslow J. W., Jr, Good R. J., Berghausen P. E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 309—312 (англ.)

Исследования проведены в интервале 50 *гц* — 100 *Мгц*. Результаты удовлетворяют ур-нию $\varepsilon = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau_0)^\beta$, где ε — комплексная диэлектрич. проницаемость, $\tau_0 = \tau(\varepsilon_0 + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$ (τ — время диэлектрич. релаксации), со следующими значениями β (в скобках указаны соответствующие т-ры в °C): толилксилилсульфон (I) 0,65—0,67 (0,0—24,0), пентахлордифенил (II) 0,54—0,58 (0—9), гексахлордифенил (III) 0,55 (18); 0,49 (25,4); 0,55 (30,0), р-р I в *о*-терфениле при 0° (в скобках — соответствующие конц-ии I в вес.%): 0,60 (50); 0,61 (25); 0,57 (10); 0,58 (5); 0,52 (1). Соответствующие теплоты активации вращения диполей (в скобках — т-ры в °C): I 50 (3,25), 53 (9,25), 48 (15,0), 46 (21,0); II 55 (3,25—7,75); III 54 (20,15), 51 (23,9), 57 (24,4), 63 (26,6), 52 (28,9). Автор приходит к выводу, что отклонение кривых комплексной диэлектрич. проницаемости от дебаевских полуокружностей связано с некоторой скоростью установления равновесного распределения энергии по степеням свободы системы. Эта гипотеза качественно согласуется с измерениями: для I, напр., кривые близки к прямым на ВЧ-концах и образуют круговые дуги в низкочастотной области. В. Цукерман

20545. **Релаксационные явления, наблюдаемые при распространении ультразвука в парах фреонов. Мияхара, Ричардсон** (Ultrasonic relaxation in freon vapors. Miyahara Y., Richardson E. G.), J. Acoust. Soc. America, 1956, 28, № 6, 1016—1019 (англ.)

Интерферометрически измерены скорости (v) и коэф. поглощения (μ) ультразвука частоты (f) 1,016 *Мгц* в парах фреонов при разных давлениях (p). В результате измерения внесена поправка, учитывающая неидеальность исследуемых паров. Измерения в фреоне-12 (CCl_2F_2) при 265; 253,3; 290,6° K обнаружили дисперсию, характеризуемую соответственно временами релаксации $\tau = (1{,}70;\ 1{,}00;\ 0{,}84) \cdot 10^{-7}$ сек. По литературным данным, измерения другим методом дают $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ сек. Графически изображены результаты измерения v и τ в смесях фреона-12 с воздухом, He и Ar. Скорости звука при разных давлениях измерены во фреоне-11 (CCl_3F), фреоне-22 ($CHClF_2$) и фреоне-13 (CF_3Cl), во фреоне-11 измерены μ. Б. Кудрявцев

20546. **Соотношение между коэффициентом полезного действия кварцевого преобразователя и коэффициентом поглощения ультразвука жидкостями. I, II. Партхасаратхи, Махендру** (Relation between efficiency of quartz transducers and ultrasonic absorption coefficient of liquids. I, II. Parthasarathy S., Mahendroo P. P.), Z. Phys., 1957, 147, № 5, 573—576; 577—581 (англ.)

I. Экспериментально определен суммарный к. п. д. (y) кварцевого преобразователя, погруженного в жидкость, равный отношению энергии, переходящей от кварца в жидкость и превращающийся в теплоту, к электрич. энергии, потребляемой кварцем для 17 жидкостей при пяти частотах (ν) от 2,84 до 14,7 *Мгц*. Установлена связь между y и коэф. поглощения звука (α), выраженная соотношением $y = x/(a + bx)$, a и b при постоянной частоте имеют для разных жидкостей одно и то же значение, $x = (\alpha/\nu^2) \cdot 10^{17}$. С возрастанием x, y уменьшается, стремясь к предельному значению $1/b$, достигаемому при x ~100.

II. Экспериментально определен y для 17 жидкостей при пяти частотах от 2,84 до 14,7 *Мгц*. y возрастает с уменьшением частоты. Для жидкостей с малым поглощением y мал и возрастает при увеличении α, стремясь к предельному значению $1/b$. Полученные соотношения приводят к заключению, что при низкой частоте величина α/ν^2 совпадает со значением, следующим из классич. теории. Б. Кудрявцев

См. также: Термодинамика 20566, 20568, 20572, 20573, 20575—20578. Межмол. взаимодействие 20359, 20392, 20411—20416, 20420—20422

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

20547. Советская радиохимия. Мурин А. Н., Атомн. энергия, 1957, 3, № 11, 459—464

Обзор. Библ. 35 назв. В. Левин

20548. Применение радиоактивных изотопов в СССР. Курдюмов Г. В., Нейман М. Б., Франк Г. М., Атомн. энергия, 1957, 3, № 11, 465—478

Обзор. Библ. 98 назв. В. Левин

20549. Определение возраста по C^{14}. Перки, Делибриа, Давид (Le «Datage» par le carbone-14. Perquis M. T., Delibrias G., David B.), Age nucléaire, 1957, № 3, 44—47 (франц.)

Описана установка для измерения активности C^{14} в образцах органич. материалов для определения их возраста. Измерения производятся в пропорциональном счетчике объемом 1,2 *л* с цилиндрич. катодом диам. 70 *мм* из нержавеющей стали и анодом из Ni-проволоки диам. 100 μ. Для снижения фона счетчик окружен защитными стенками из Bi и Pb и рядом счетчиков, включенных на антисовпадения с основным счетчиком. Подлежащие измерениям образцы сжигают в токе O_2 и полученную CO_2 после очистки барботированием через р-ры $AgNO_3$, CrO_3 и H_2SO_4 переводят в $BaCO_3$, который разлагают лимонной к-той, вновь осаждают $BaCO_3$, затем действием лимонной к-ты вновь получают CO_2, который фракционируют в вакууме и вводят в счетчик. Измерения производят при 5600 *в*. Пределы измерений 30 000 ± 2700 лет. В. Левин

20550. Разделение изотопов кислорода при образовании пленок окислов на меди. Браун, Дол, Лейн (Fractionation of oxygen isotopes in the formation of oxide films on copper. Brown John B., Dole Malcolm, Lane G. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 251—258 (англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1957, 3669) по улучшенной методике изучалось разделение O^{16} и O^{18} при образовании пленки CuO. Сделан теоретич. анализ процесса перемешивания газа при прохождении через слой свежевосстановленной гранулированной Cu и кинетики р-ции ее окисления. Коэф. разделения (КР) O^{16} и O^{18} в начальной быстрой р-ции $\alpha_1 \leqslant 1$; $\alpha_2 > 1$ — КР для медленной, близкой к состоянию равновесия второй стадии р-ции. При 0, 25 и 100° $\alpha_2 = 1{,}045$, 1,042 и 1,037 соответственно, т. е. выше вычисленного по теории Бигеляйзена (Bigeleisen J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 675) нижнего предела $\alpha = 1{,}029$, а не ниже его, как было найдено ранее (РЖХим, 1956, 42691). В. Любимов

20551. Различия в давлении паров изотопных соединений (Инфракрасная доля дисперсионного взаимодействия как причина большей летучести тяжелых разновидностей молекул). Берчи, Кун (Dampfdruckunterschiede isotoper Verbindungen. (Infrarot — Anteil der Dispersionswechselwirkung als Ursache für grössere Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies). Baertschi P., Kuhn W.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1084—1103 (нем.)

Относительно более высокая при повышенных т-рах летучесть многоатомных (типа CCl_4, BCl_3 и др.), тяжелых изотопич. молекул (ТМ) по сравнению с легкими (ЛМ) ($\delta = (p_Л - p_Т)/p_Л < 0$, где $p_Л$ и $p_Т$ — давления паров ЛМ и ТМ соответственно) объясняется тем, что доля, вносимая внутримолекулярными колебаниями, активными в ИК-спектре в силы Ван-дер-Ваальса, относительно больше у ЛМ чем у ТМ, вследствие чего кривая потенциальной энергии ТМ лежит выше и мол. теплота испарения ТМ меньше, чем ЛМ. Влияние этого ИК эффекта на δ с повышением т-ры снижается пропорционально T^{-1} (T — абс. т-ра), а «нормального» изотопного эффекта (бóльшая летучесть ЛМ, чем ТМ) — пропорционально T^{-2} в широкой области т-р $\Theta < T < h\nu_{ИК}/k$ (Θ — дебаевская т-ра данного соединения, h — постоянная Планка, $\nu_{ИК}$ — средняя частота ИК-полос поглощения, k — константа связи), если масса вызывающего активные ИК-колебания атома много меньше массы всей молекулы, вследствие чего и происходит перемена знака параметра δ, тогда как для простейших молекул (типа N_2, H_2 и др.) $\delta > 0$ при всех т-рах. Для $C^{12}Cl_4$ и $C^{13}Cl_4$ при 308° К вычислено на основании этой теории $\delta = -2{,}8 \cdot 10^{-3}$, а экспериментально найдено $\delta = -2{,}03 \cdot 10^{-3}$ (РЖХим, 1954, 47804). В. Любимов

20552. Исследование изотопов J, разделенных электромагнитным способом. Огор, Андерссон, Бургман, Паппас (Measurements on electromagnetically separated radioactive isotopes of iodine. Aagaard P., Andersson G., Burgman J. O., Pappas A. C.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 2, 105—111 (англ.)

Для идентификации изотопов J, образующихся при делении U и при р-ции скалывания Cs, происходящих под действием протонов с энергией 170 *Мэв*, применено предварительное электромагнитное разделение. Облученные мишени растворяли, J выделяли с носителем, многократно очищали и осаждали в виде AgJ. Последний суспендировали в ацетоне и переносили в тигель, помещенный в ионный источник изотопного сепаратора. Для образования разряда в камеру источника вводили Ar, подача которого прекращалась после появления достаточного давления паров J. Разделенные по массам ионы собирали на полоски 4 × 40 *мм* из Al-фольги толщиной 2,4 *мг/см²*. Затем определяли активность этих полосок. В продуктах деления U обнаружены изотопы J с массовыми числами 124—135. Относительные сечения образования экранированных изотопов: J^{130} 1,0; J^{128} 0,7; J^{126} 0,4; J^{124} 0,1. Наличие периода 2,6 ± 0,8 часа при распаде изотопов с массой 126 указывает на наличие изомерии. В продуктах р-ции скалывания Cs найдены изотопы J с недостатком нейтронов: J^{119} $T_{1/2}$ 19 мин.; J^{120} $T_{1/2}$ 1,4 часа, J^{121} $T_{1/2}$ 2,0 часа. В. Левин

20553. Время жизни возбужденных состояний ядер в области редкоземельных элементов. Берлович Э. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 12, 1438—1450

Методом задержанных совпадений измерены $T_{1/2}$ возбужденных состояний ядер элементов Sm^{152}, $Gd^{152, 154}$, Er^{166}, Hf^{177} и Pr^{141}. Были измерены $T_{1/2}$ первых уровней Sm^{152} и $Gd^{152, 154}$ с E соответственно 122, 344 и 123 *кэв*. Для Sm^{152} $T_{1/2}$ 1,3·10⁻⁹ сек. Для первого уровня Gd^{154} $T_{1/2}$ $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ сек., для второго уровня $T_{1/2} < 10^{-10}$ сек. Исследован уровень Er^{166} с E 81 *кэв*. Среднее значение $T_{1/2}$ найдено $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{-9}$ сек. Для уровня ядра Hf^{177} с энергией 113 *кэв* $T_{1/2}$ $(4{,}2 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-10}$ сек. Кроме рас-

смотренных выше переходов, относящихся к типу $E2$, исследован случай M 1-перехода в Pr^{141} с E 146 *кэв*. Получено: $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{-9}$ сек. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения коллективной модели ядра. А. Ахматов

20554. **Независимые выходы La^{140}, Y^{90} и Y^{91} при делении U^{235} и U^{233} на тепловых нейтронах. Граммитт, Милтон** (The independent yields of ^{140}La, ^{90}Y, and ^{91}Y in the thermal neutron fission of ^{235}U and ^{233}U. Grummitt W. E., Milton Gwen M.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 2, 93—104 (англ.)

Путем радиохим. анализа определены независимые выходы La^{140} при делении: U^{235} $4{,}5 \cdot 10^{-3}$% и U^{233} $2{,}4 \cdot 10^{-2}$%. Y^{91}, по-видимому, не образуется независимо при делении. Независимый выход $Y^{90} < 4 \cdot 10^{-4}$% для U^{235} и U^{233}. Радиохим. разделение производилось следующим путем. Носители Y и La дважды осаждают в виде гидроокисей газообразным NH_3, предварительно связав в комплекс U. Затем производится осаждение фторидов, растворение осадка в смеси H_3BO_3 и 6 н. HNO_3 и вновь осаждение гидроокисей. Из солянокислого р-ра последних удаляют Ru в виде сульфида. Дальнейшая очистка производится повторным осаждением фторидов и пропусканием р-ра 9 н. по HCl к-те через анионит. Редкие земли разделяют на катионите при 78° элюированием р-ром лактата аммония, 0,4 *M* при pH 4,1 в случае Y и 0,55 *M* при pH 5,0 в случае La и Ce. В. Левин

20555. **Выходы при делении U^{235} на тепловых нейтронах. Берг, Бартоломью** (Yields in U^{235} thermal neutron fission. Baerg A. P., Bartholomew Rosalie M.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 980—985 (англ.)

Измерены выходы при делении U^{235} на тепловых нейтронах (в %) для Ba^{139} 6,57, La^{141} 6,30, Sr^{89} 4,74 и Sr^{91} 5,71 (выходы рассчитаны по отношению к выходу Ba^{140}, который принят равным 6,32%). Радиохим. выделение производилось при помощи ионного обмена. Щел., щел.-зем. и редкие элементы отделяли от U и некоторых продуктов деления элюированием HCl к-той на анионите. Затем элюированием α-оксиизобутиратом аммония Sr, Ba и La отделяли от других элементов и друг от друга. В. Левин

20556. **Природная радиоактивность Ce^{142}. Рицлер, Каув** (Natürliche Radioaktivität von Cer 142. Riezler W., Kauw G.), Z. Naturforsch, 1957, 12a, № 8, 665—666 (нем.)

При помощи ядерных фотопластинок исследована природная радиоактивность обогащенных изотопов Ce^{140} (99,5%) и Ce^{142} (96%). В случае Ce^{142} найдена группа треков, соответствующих энергии α-частиц 1,5 *Мэв*. $T_{1/2}$ α-распада $5{,}1 \cdot 10^{15}$ лет с точностью до множителя 2. Приведена кривая зависимости E_α от атомного номера для ядер с 84 нейтронами. В. Левин

20557. **Разделение стабильных изотопов азота методом химического обмена. I. Панченков Г. М., Семнохин И. А., Ренваева А. А., Молчанов В. В., Калашников О. П.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1352—1358 (рез. англ.)

Исследовано разделение N^{14} и N^{15} в насадочной колонне (К) из стекла длиной 250 *см*, внутренним диам. 1,8 *см*; сверху в К подается 60%-ный р-р NH_4NO_3 с природным содержанием изотопов азота; внизу соль разлагается 30%-ным р-ром NaOH при нагревании почти до кипения; NH_3 проходит вверх по К, и по р-ции $N^{15}H_3$(газ) + $N^{14}H_4NO_3$ (р-р) $\rightleftarrows$ $N^{14}H_3$ (газ) + $N^{15}H_4NO_3$ (р-р) происходит изотопный обмен. При снижении парц. давления NH_3 от 760 до 140 *мм* рт. ст. при помощи пускания в К N_2 до P(общ.) = 1 *атм* коэф. разделения S_t увеличивается от 1,58 до 1,70, что совпадает с ранее полученными результатами (Urey H. C. и др., Chem. Phys., 1937, 5, 856), причем время достижения равновесия не меняется (~1 суток). Изучено влияние природы и размеров насадки на S_t: призмы из нержавеющего нихрома ~6 *мм* ($S_t = 1{,}60$ за 8 час.) и обыкновенного нихрома 1,5, 3,0 и 6,0 *мм* ($S_t = 1{,}18$—$1{,}19$ за 72 час); стеклянные кольца ($S_t = 1{,}58$ за 24 часа); алюмосиликат 84% SiO_2 + 16% Al_2O_3, прокаленный в токе воздуха при 500° ($S_t = 1{,}34$ за 24 часа); силикагель, диаметр зерна 6—10 *мм*, отмытый от Fe^{3+} в конц. HCl и прокаленный при 400—450° ($S_t = 1{,}25$ за 72 часа) и при 800° ($S_t = 1{,}16$ за 8 час.); ZnO и Al_2O_3 на активированном угле в смеси с кольцами фенске 1,5 : 2 ($S_t = 1{,}08$ за 3—5 час. и $S_t = 1{,}11$ за 9—10 час, соответственно); травленые стеклянные палочки длиной 8 *мм*, диам. 4 *мм* ($S_t = 1{,}07$ за 72 часа). На S_t влияет величина геометрич. поверхности насадки, а не наличие или отсутствие микропор в материале, что объясняется протеканием р-ции изотопного обмена в полимолекулярной жидкой пленке на поверхности насадки. В. Любимов

20558. **Быстрое радиохимическое выделение изотопов Po из W-мишеней, подвергнутых бомбардировке ускоренными на циклотроне ионами Ne. Эльснер, Фошлинг** (Rapid radiochemical separations of polonium isotopes from wolfram targets bombarded by cyclotron-accelerated neon ions. Oelsner Gerda, Forsling Wilhelm), Arkiv kemi, 1957, 11, № 4, 349—360 (англ.)

Исследованы различные методы радиохим. выделения изотопов Po, образующихся по р-циям $W^{184} + Ne^{20} \rightarrow Po^{204-x} + xn$, в том числе экстракция р-ром трибутилфосфата в дибутиловом эфире, соосаждение с Te, метод ядер отдачи, испарение Po с поверхности мишени и электроосаждение. Последние 3 метода дали положительные результаты. Для испарения Po мишень толщиной 45 μ покрывали р-ром 9 н. по HF и 2 н. по HNO_3, и высушивали, затем, нагревая мишень, возгоняли Po, улавливая его на Pt-диск. Продолжительность испарения 30 сек. В этих условиях выход Po ~20%; радиоактивный Bi возгоняется менее чем на 1%. Метод особенно пригоден для изотопов с $T_{1/2}$ 2—4 мин. Для электроосаждения W-мишень растворяли в смеси HF и HNO_3 (1 *мл* 10,7 н. HF + 0,2 *мл* 14,2 н. HNO_3 на 0,184 *г* W). Плотность тока 50 *ма/см²*. Катодом служит круглый Pt-диск. Исследовано влияние на электроосаждение конц-ий HNO_3 и HF. Рекомендуемый состав электролита: 0,2—0,5 н. HF, 0,4—0,7 н. HNO_3 и 0,1% винной к-ты (для удержания W в р-ре). Конц-ия W ~ 50 *ммолей/л*. В. Левин

20559. **Разделение изотопов методом отдачи. Сунь, Песяк** (Recoil separation of isotopes. Sun K. H., Pecjak F. A.), Nucleonics, 1956, 14, № 11, 124—126 (англ.)

Описываются эксперименты, в которых изотопы и изомеры, получающиеся в р-циях (n, γ) и (d, p), высаживаются в результате отдачи на фольгах, помещенных рядом с мишенью. В качестве мишеней использовались фольги из Au и Al. При р-ции на тепловых нейтронах ($Au^{197}(n, \gamma)Au^{198}$) эффективность разделения оказалась довольно низкой. Значительно лучшие результаты были получены при бомбардировке мишеней быстрыми дейтронами. Приводятся кривые разделения изотопов $Al^{27,28}$, причем последний получался в р-ции $Al^{27}(d, p)Al^{28}$. Al^{28} имеет $T_{1/2}$ 2,4 мин. Хорошие результаты были получены с газообразными мишенями. Для примера представлены кривые собирания на Ta-фольге ядер Ar^{41} с $T_{1/2}$ 100 мин., образующегося в р-ции $Ar^{40}(d, p)Ar^{41}$. При этом получена

активность Ta^{182} с $T_{1/2}$ 16,2 мин. Предполагается наличие Ta^{182m} с $T_{1/2}$ 115 дней. Этот метод применим также для разделения изотопов в р-циях $A(n, 2n)B$ и изомеров. В р-циях с быстрыми нейтронами возможно значительно увеличить эффективность разделения, если расположить большее кол-во фольг по направлению пучка нейтронов. Ю. Требуховский

20560. Немонотонный порядок экстракции лантанидов в системе трибутилфосфат — азотная кислота. Пеппард, Дрисколл, Сиронен, Мак-Карти (Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate-nitric acid extraction systems. Peppard D. F., Driscoll W. J., Sironen R. J., McCarty S.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5—6, 326—333 (англ.)

Изучена экстракция индикаторных кол-в радиоактивных изотопов лантанидов, а также Y и Am трибутилфосфатом (ТБФ) из водн. р-ров 0,266—18,5 *M* HNO_3. Коэф. распределения *K* (отношение конц-ии в-ва в органич. фазе к его конц-ии в водн. фазе) зависит от конц-ии HNO_3 и от атомного номера элемента *Z*. График зависимости lg *K* от *Z* состоит из двух отрезков прямых, пересекающихся при $Z = 64$. Для лантанидов с $Z = 57—64$ lg *K* линейно растет с *Z*, при большей конц-ии к-ты рост сильнее. Для изотопов с $Z = 64—71$ при больших конц-иях HNO_3 *K* растет с *Z*, но медленнее, чем у элементов 57—64, а при конц-иях HNO_3 3,89 *M* и менее *K* уменьшается с ростом *Z*. Разбавление ТБФ толуолом или CCl_4 уменьшает *K*. Авторы принимают, что в экстракт переходит комплекс состава $[M(ТБФ)a(H_2O)x\ a](NO_3)_3$, где *x* примерно равен 6 и уменьшается с ростом *Z*. При экстракции из 2 *M* HNO_3 $a = 2$ для всех лантанидов; при конц-ии HNO_3 16 *M* *a* с увеличением *Z* растет от 3 до 4. По величине *K* для Y можно принять «кажущийся» $Z = 65—68$. Am при конц-ии HNO_3 8 *M* и менее экстрагируется, как Pr, при экстракции из 18,5 *M* HNO_3 *K* для Am вдвое больше, чем для Pr. И. Слоним

20561. Отделение и очистка миллиграммовых количеств америция. Херниман (The separation and purification of milligram quantities of americium. Herniman P. D. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 1113, 7 pp.) (англ.)

Для выделения миллиграммовых кол-в Am из Pu р-ра, загрязненного Fe и U, описано 2 метода: осадительный и экстракционный. Осадительным методом было переработано 200 *мл* азотнокислого р-ра, содержавшего по 400 *мг* Fe, U, Pu и ~3 *мг* Am. После доведения кислотности до 1 *M*, р-р был восстановлен SO_2 и обработан избытком HF. Отделенный осадок был растворен в 16 *M* HNO_3 и р-р обработан NH_4OH. Осадок гидроокисей снова растворяли в 16 *M* HNO_3. После разбавления Pu был осажден в виде перекиси добавлением избытка H_2O_2. Из фильтрата были осаждены гидроокиси, растворенные затем в конц. HNO_3; р-р был разбавлен до 1 *M* по HNO_3. Отделение остатков Pu производилось окислением последнего бихроматом и повторным осаждением AmF_3. Конечный продукт (КП) содержал по 20% Cr, Ca и Al. Экстракционный метод был применен для выделения ~20 *мг* Am из р-ра, содержащего 500 *мг* Fe, 500 *мг* U и 2 *г* Pu. Исходный р-р обрабатывали NH_4OH, гидроокиси растворяли в HNO_3 и из 3 *M* р-ра по HNO_3 проводили двукратную экстракцию равным объемом дибутилкарбитола. Рафинат содержал ~23 *мг* Am и 55 *мг* Pu, а также некоторое кол-во Fe и U. Для очистки Am и Pu осаждали $H_2C_2O_4$. После нагревания с конц. H_2SO_4 осадок растворяли добавлением разб. HNO_3 и р-р обрабатывали NH_4OH. Отделение Am от Pu производили осаждением фторида из окислительной среды. Затем Am дважды осаждали KOH, при этом Al оставался в р-ре в виде $KAlO_2$; гидроокись растворяли в HCl и при pH = 2 осаждали Ca добавлением кристаллич. $(NH_4)_2SO_4$. Окончательная очистка Am производилась окислительно-фторидным осаждением и ионным обменом на смоле дауэкс-50 с элюированием конц. HCl (в продукте содержалось: Si 8%, Fe 0,2%, Al 1,6%). Cr, Mg, Ca не обнаружены. И. Реформатский

20562. Радиоактивные вещества, полученные при облучении нейтронами кристаллического бензанилида. Какаче, Чьери, Цифферера (Prodotti radioattivi ottenuti irradiando con neutroni benzanilide cristallina. Cacace Fulvio, Cieri Luciano, Ziffero Maurizio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7-8, 892—895 (итал.)

Приведены данные анализа радиоактивных продуктов, образовавшихся при нейтронном облучении бензанилида. Найдены CO, CO_2, HCN, дибензоил и др. В. Левин

20563. Плавленые эмали в качестве стабильных радиоактивных источников. Блинко (Radionuclides in fused enamel make stable radiation sources. Blincoe Clifton), Nucleonics, 1956, **14**, № 8, 82—83 (англ.)

Описан метод изготовления радиоактивных источников. Металл, из которого изготовлялся источник, добавлялся к размельченной эмали, после чего смесь плавилась и медленно охлаждалась. Эта техника использовалась для изготовления источников Pm^{147}, Tl^{204}, Sr^{90}, Y^{90} и Cr^{51}, наносимых на нержавеющую сталь, медь и стекло. Активность была порядка 0,1 *мкюри*. Испытания хим. устойчивости источников к действию к-т, щелочей и других агентов дали хорошие результаты. Г. Заводная

См. также: Радиоакт. св-ва 20323, 20326. Введение в молекулу 21548—21551. Изотопные эфф. 20408, 20653, 20656, 20661, 20689, 20690, 21334. Изотопный обмен 20652, 20669, 20671, 21317. Измерение активности 21269—21276, 21754. Приборы с радиоактивными датчиками 21724. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 20657, 20687, 20700, 20815, 20823, 21325, 21328, 21330; строения хим. соединений 20386, 20398; в биохимии: C^{14} 8352Бх, 8433Бх, 8570Бх, 8571Бх, 8574Бх, 8582Бх, 8672Бх, 8739Бх, 8740Бх, 8745Бх, 8760Бх, 8787Бх, 8789Бх, 8895Бх, 8896Бх, 8920Бх, 8970Бх, 8973Бх, 8974Бх, 9012Бх, 9036Бх; N^{15} 8762Бх; Na^{24} 8823Бх, 9197Бх; P 8230Бх, 8523Бх, 8892Бх, 8940Бх, 8971Бх; S^{35} 8233Бх, 8328Бх, 8687Бх, 8751Бх, 8878Бх, 8885Бх, 9032Бх, 9166Бх; Ca^{45} 8537Бх, 8902Бх; Fe^{59} 8898Бх; Cd^{115} 8907Бх; J^{131} 8198Бх, 8345Бх, 8488Бх, 8493Бх, 8496Бх, 8668Бх, 8669Бх, 8931Бх, 9110Бх; общие вопр. 8304, 8326, 8394, 8831, 8832, 8910, 8995, 9033; в пром-сти 21753, 22068, 22514, 22515; в аналитич. химии 21117—21121, 21205, 21206. Хим. технол. вопр. ядерной техники 21967. Изотопы в геохимии 20930—20936, 20938. Защита от излучений 21912. Некоторые характеристики D_2O 20542

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

20564. Термодинамика необратимых процессов. Попов (Thermodynamique des processus irréversibles. Popoff Kyrille), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 10, 925—926 (франц.)

В ответ на ранее опубликованное замечание (РЖХим, 1958, 3740) автор указывает, что выведенные им ур-ния относятся к адиабатически изолиро-

данной системе, а рассмотренный Пенлу маятник с трением обменивается теплом с окружающей средой. В. С.

20565. **Термодиффузия жидких гомологических соединений.** I. Земецкий, Скерчинский (Termodyfuzja ciekłych związków homologicznych. I. Ziemecki Stanisław, Skierczyński Janusz), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1955 (1957), **AA10**, 9—16 (польск.; рез. русск., англ.)

Построены термодиффузионные колонны, работающие без уплотняющих приспособлений и без смазочных в-в. На одной из них была исследована термодиффузия нормальных алифатич. алкоголей. Термодиффузия алкоголей с более длинной цепью всегда направлена вверх, а с более короткой — вниз, даже когда отношение мол. весов > 2. А. Золотаревский

20566. **Теплопроводность газовых смесей при химическом равновесии.** Батлер, Броко (Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. Butler James N., Brokaw Richard S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1636—1643 (англ.)

Выведено ур-ние для теплопроводности газовой смеси, в которой имеются компоненты, находящиеся в хим. равновесии, напр. при р-ции диссоциации, газы в сопле реактивного двигателя или газы в пограничном слое у сверхзвукового самолета. Общее выражение применимо для смесей с любым числом реагирующих компонентов, инертных разбавителей и хим. р-ций. Рассмотрен частный случай р-ции диссоциации типа $A \rightleftarrows nB$. При диссоциации двухатомных молекул теплопроводность газовой смеси может возрасти на целый порядок. Рассчитанная теплопроводность для систем $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ и $6HF \rightleftarrows (HF)_6$ хорошо согласуется с результатами измерений. А. Лихтер

20567. **Теплопроводность окиси бериллия от 40 до 750°.** Дитмарс, Гиннингс (Thermal conductivity of beryllium oxide from 40° to 750° C. Ditmars David A., Ginnings Defoe C.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **59**, № 2, 93—99 (англ.)

Теплопроводность BeO измерена между 40 и 750° абс. методом. Для уменьшения потерь тепла в радиальном направлении образец окружен защитной оболочкой с нагревателем, в которой поддерживается тот же перепад т-р, что и в образце. Дано подробное описание установки и рассмотрены источники ошибок. Точность измерений оценена в ± 3%. Теплопроводность BeO уменьшается с 2,155 *вт/см·град* при 30° до 0,384 при 748°. Образец получен спеканием порошка при 1700° и имеет плотность 2,62 *г/см³*, что составляет 87% от плотности идеального кристалла BeO, поэтому теплопроводность последнего должна быть существенно больше. А. Лихтер

20568. **Исследование теплопроводности некоторых простых спиртов на кривой насыщения.** Абас-Заде А. К., Амирасланов А. М., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1459—1467 (рез. англ.)

Измерены коэф. теплопроводности (k) бутилового, этилового, метилового и *н*-пропилового спиртов и их паров в зависимости от т-ры и давления, соответствующих кривой насыщения. Измерения проводились методом нагретой проволоки. Опыты проводились в автоклаве с двумя камерами, аналогичном описанному ранее (Докл. АН АзербССР, 1947, 3, 3). Приведены схема измерительной трубки и краткое описание прибора. Теплопроводность исследованных спиртов в парообразном состоянии увеличивается с повышением т-ры, а в жидком состоянии уменьшается. В крит. области кривые $k—t°$ жидкого и парообразного состояний плавно смыкаются, образуя одну кривую; максимум на кривой отсутствует; величина k составляет [illegible]% ее значения для данной жидкости при нормальных условиях. Эксперим. данные согласуются с ф-лой $k = k_t + B\rho^{4/3}$, где k_t — теплопроводность разреженных газов, ρ — плотность, B — константа, являющаяся функцией состояния (p, T), теплоемкости (C_p), мол. веса и степени ассоциации. С. Бык

20569. **Установление термодинамической возможности химических реакций.** Сьола (Predicting chemical reactions by thermodynamics. Ciola Remolo), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 10, 1789—1792 (англ.)

Предложен метод, позволяющий выяснить возможность хим. р-ции между органич. в-вами при высоких т-рах. Метод может быть применен, если известны константы равновесия (K (обр. гр.)) для образования лишь тех структурных групп, которые подлежат замене в данной р-ции. По $\Delta F°$ (обр. гр.) (Van Krevelen D. W., Chermin H. A. G., Chem. Engn Sci., 1952, **1**, 238; Franklin J. L., Ind. Eng. Chem., 1949, **41**, 1070) и $\lg K$ (обр.) органич. в-в (Rossini F. D. и др. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Pittsburg, Carnegie Press, 1953) рассчитаны и табулированы $\lg K$(обр. гр.) для многих структурных групп в интервале 300—1000° K. В. Колесов

20570. **О статье «Химические реакции и их энергии».** Пу Хоу (對本刊«化學反應興能»一文的意見. 甫侯), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 8, 51 (кит.)

К РЖХим, 1958, 324.

20571. **Влияние внешнего электрического поля на химическую реакцию в газе.** Тиман Б., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 5, 894—895

Автор показал ранее (РЖХим, 1956, 393), что электрич. поле ионов смещает равновесие р-ции. Здесь рассмотрено влияние внешнего электрич. поля (E) на равновесие р-ции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$, в которой исходные в-ва являются недипольными молекулами, а продукты р-ции — дипольными. На основе зависимости хим. потенциалов компонентов р-ции от E, поляризуемости компонентов и дипольного момента молекул NH_3 (d) выведена зависимость между конц-иями компонентов, константой равновесия р-ции в отсутствие поля, поляризуемостью компонентов, d и E. Практически можно подобрать E и т-ру так, чтобы выполнялось неравенство $2d^2/3kT + 2\beta_1 > 3\beta_3 + \beta_2$, где β_1, β_2 и β_3 — поляризуемости NH_3, N_2 и H_2. При больших значениях E смещается равновесный состав р-ции в сторону увеличения конц-ии дипольных молекул, в данном случае NH_3. Б. Анваер

20572. **Уравнение Больцмана с точки зрения статистической механики.** Грин (Boltzmann equation from the statistical mechanical point of view. Green Melville S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 836—855 (англ.)

Ранее Н. Н. Боголюбов (J. Phys. USSR, 1946, 10, 265) вывел интегродифференциальное ур-ние Максвелла — Больцмана кинетич. теории газов из динамич. ур-ний системы большого числа одинаковых частиц путем разложения молекулярной функции распределения в ряд по степеням конц-ии; при этом было использовано только первое приближение (парные столкновения). В данной работе показано, что для конфигураций, в которых молекулы отстоят друг от друга не слишком далеко, через некоторое время, зависящее от первоначального распределения в фазовом пространстве, все функции распределения являются функционалами от одночастичного распределения. Последнее удовлетворяет ур-нию, являющемуся обобщением ур-ния Больцмана и включающему эффекты тройных и более столкновений. Получено выражение для интеграла тройных столкновений. В. Урбах

20573. **Теория многокомпонентных жидких смесей. I. Статистический анализ порядка-беспорядка в мно-**

гокомпонентных жидких смесях. Солсберг, Войтович, Керквуд (Theory of multi-component fluid mixtures. 1. Statistical order-disorder analysis in multi-component fluid mixtures. Salsburg Zevi W., Wojtowicz Peter J., Kirkwood John G.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1533—1541 (англ.)

Рассматривается классическая замкнутая система N-частиц (жидкость) различных сортов, так что N_s — число частиц s-го сорта, $s = 1,2, \ldots r$. Полный потенциал межмолекулярного взаимодействия записывается в виде: $V_N(\mathbf{R}, \xi) = \Sigma_{i<j} \Sigma_{s=1}^{r} \Sigma_{t=1}^{r} \xi_i^s \xi_j^t V_{st}(\mathbf{R}_{ij})$, где введено представление о векторе $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \ldots \mathbf{R}_N\}$, характеризующем положение в $3N$-мерном пространстве, и определены символы ξ_i^s так, что $\xi_i^s = 1$, если молекула сорта s локализована в точке $\mathbf{R}_i$, и $\xi_i^s = 0$ в остальных случаях, $\mathbf{R}_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. После введения обозначения: $\exp[-\beta\Phi_N] = (\Pi_{s=1}^{r} N_s!/N!) \Sigma'_{\{\xi\}} \exp[-\beta V_N(\mathbf{R}, \xi)] Z_N$ записывается в виде, формально аналогичном Z_N однокомпактной системы: $Z_N = \int^v \ldots \int^v \exp[-\beta\Phi_N(\mathbf{R})] \cdot \Pi_{k=1}^{N} dv_k$, $\beta = 1/kT$. Для приближенной оценки $\exp(-\beta\Phi_N)$ используется, во-первых, разложение по моментам: M_k, так что $\exp(-\beta\Phi_N) = \Sigma_{k=0}^{\infty} (M_k/k!)(-\beta)^k$ (вычислено нулевое и 1-е приближения; пределы применимости легко усмотреть из того, что это разложение представляет собой, в сущности, разложение по обратным степеням т-ры), и, во-вторых, приближение парными корреляциями:

$$\beta\Phi_N = {}^1/_2 \cdot \sum\nolimits'_{i,\,j} \left\{ {}^1/_2 \sum\nolimits_{st} J_{st}(ij) \int_0^\beta < \xi_i^s \xi_j^t > d\beta + \right.$$

$$\left. + \sum\nolimits_s \int_0^\beta < \xi_i^s > d\beta \right\},$$

где фигурные скобки означают усреднение. Во втором случае конкретные расчеты проведены для 50%-ной смеси $CO - CO_2$ с использованием потенциала 12—6 Леннард-Джонса. В. Анзигитов

20574. **Критические явления парообразования в двойных смесях. I. Бельманс, Мато, Цуккербродт. II. Бельманс, Цуккербродт** (Les phenomenes critiques de vaporisation dans les melanges binaires. I. Bellemans A., Mathot V., Zuckerbrodt P. II. Bellmans A., Zuckerbrodt P.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgigue, 1956, **42**, № 5, 631—642, 643—663 (франц.; рез. англ.)

I. Из рассмотрения условия устойчивости двойной системы (требования минимума свободной энергии f системы) получены соотношения, связывающие частные производные от f. Используя выражение для $f(T, v)$, даваемое теорией соответственных р-ров (Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 247), авторы получают выражения для $\partial^2 f/\partial x^2$, $\partial^2 f/\partial v^2$, $\partial^2 f/\partial x\,\partial v$ (x — мол. доля) через мол. параметры ε^* и r^* компонентов (r^* — расстояние, при котором межмолекулярный потенциал $\varepsilon(r)$ имеет минимум, ε^*). Отсюда в первом приближении получаются соотношения: $T_c/T_{cA} = 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B$, $v_c/v_{cA} = 1 + 3\rho x_B$, $p_c/p_{cA} = 1 - 3\rho x_B + \delta x_B + 2\theta x_A x_B$, где $\delta = (\varepsilon^*_{BB} - \varepsilon^*_{AA})/\varepsilon^*_{AA}$, $\theta = (2\varepsilon^*_{AB} - \varepsilon^*_{BB} - \varepsilon^*_{AA})/2\varepsilon^*_{AA}$, $\rho = (r^*_{BB} - r^*_{AA})/r^*_{AA}$, т. е. получаются выражения для крит. параметров системы $T_c(x)$, $v_c(x)$, $p_c(x)$ (как функций мол. доли) через мол. параметры компонентов. Однако этот метод не применим к описанию дисперсионных сил. В. Урбах

II. Для получения второго приближения при решении поставленной задачи (в частности, для учета дисперсионных сил) применена более сложная статистич. модель «среднего потенциала» (РЖХим, 1957, 18668). Получены выражения для T_c/T_{cA}, v_c/v_{cA} и p_c/p_{cA}, содержащие, помимо вписанных выше членов 1-го порядка, еще дополнительные члены 2-го порядка по δ, θ и ρ. Рассмотрены частные случаи: 1) $\theta \sim \delta$ и 2) $\theta \sim \delta^2$ (точнее, $\varepsilon^{*2}_{AB} \approx \varepsilon^*_{AA}\varepsilon^*_{BB}$, откуда $\theta = -\delta^2/8$) при одинаковых размерах молекул (т. е. $\rho = 0$) и в общем случае $\rho \neq 0$. Выводы теории сравнены с эксперим. данными для систем $CO_2—C_2H_6$, $N_2O—C_2H_6$, $C_2H_2—C_2H_6$ и $CO_2—CH_3Cl$, и найдено удовлетворительное согласие. В. Урбах

20575. **Параметры газа в критической точке с учетом переменной теплоемкости. Лунькин Ю. П.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 8, 1830—1835

В ур-ния для параметров газа в крит. точке (КТ) при торможении сверхзвукового потока, выведенные Релеем в предположении постоянной теплоемкости C_p, введена зависимость C_p от т-ры и степени диссоциации. Полученная система ур-ний может быть решена только численно. Проведенный расчет показывает, что при учете переменной C_p т-ра в КТ сильно уменьшается, а плотность растет по сравнению с соответствующими значениями для постоянной C_p; при $M = 12$ (M — отношение скорости потока газа к скорости звука в нем) эти значения различаются почти вдвое. Давление торможения при этом немного увеличивается, но не более чем на 3% при $M \leqslant 12$. Коэф. сопротивления обтекаемого тела имеет максимум, связанный с возбуждением колебаний молекул. А. Лихтер

20576. **Приближенный метод расчета термодинамических функций идеальных газов при высоких температурах. Броунштейн Б. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1606—1613 (рез. англ.)

Рассмотрен вопрос о вычислении статистич. сумм двухатомных и многоатомных молекул для случая ограниченных значений вращательного квантового числа j и колебательного квантового числа v. Поставленная задача решается сначала для двухатомного газа. Для электронного состояния $^1\Sigma$ и для несимметричных молекул полная сумма по внутренним движениям молекулы будет $Q_{вн} = Q^{\infty}_{вн} - \exp(-hc/kT) D_0 \Sigma_{v=0}^{v_m} q_v$, где v_m определяется из условия $G_0(v_m) = D_0$. Полученные результаты далее обобщаются на случай симметричных молекул и электронных состояний, отличных от $^1\Sigma$, причем приводятся ф-лы для энтропии $S_{вн}{}^0$ и приведенного термодинамич. потенциала $\Phi^*_{вн}$ по внутренним движениям. Случай многоатомных молекул рассматривается в приближении гармонич. колебаний и жесткого вращения. Для линейных молекул или молекул типа сферич. волчка условие ограничения имеет вид $G_0(v_1; v_2; \ldots; v_n) + E(j) \leqslant E$, где E — средняя энергия связи молекулы. Учет этого условия аналогично случаю двухатомных молекул дает соотношение между $Q_{вр}$ и $Q_{вр}{}^{\infty}$. Допуская, что полученное соотношение выполняется для молекул типа симметричного и асимметричного волчков, автор получает $Q_{вн} = Q_{вн}{}^{\infty}(1 - A)$, откуда следуют ф-лы для $\Phi^*_{вн}$ и $S_{вн}{}^0$, содержащие поправочные члены в виде функции A и dA/dT. Выражение для A приводится в общем виде, а для случая трехатомных молекул даются расчетные ф-лы для A и $T\,dA/dT$ в раскрытом виде. И. Годнев

20577. **Энтропия многоатомных ионов. Яцимирский К. Б.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2121—2126 (рез. англ.)

Вычислена энтропия ионов CN^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, MnO_4^-, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, JO_4^-, ReO_4^-, WO_4^{2-}, SeO_4^{2-} и AsO_4^{3-} в газообразном состоянии с точностью ± 0,6 энтр. ед. Установлено правило, согласно которому энтропии газообразных изоэлектронных ионов одинаковой пространственной конфигурации отличаются не более, чем на 1 энтр. ед. На основе этого правила оценены энтропии газообразных NH_4^-, BH_4^-, OH^-, AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, SnF_6^{2-} и BO_2^-. Рассчитаны энтропии гидратации ΔS 16 многоатомных ионов. Во всех случаях ΔS больше (по абс. величине), чем ΔS одноатомных ионов с равным радиусом и зарядом. Это можно объяснить частичной потерей многоатомным ионом свободы вращения и образованием водородных связей между ионом и молекулами H_2O. В узком интервале значений радиусов ионов r имеет место линейная зависимость между ΔS и $1/r$ (для ионов с равным зарядом). По величине r при допущении торможения вращения на $^1/_3$ оценены значения ΔS и энтропии в водн. р-ре ионов BF_4^-, JO_4^- и ReO_4^-. Ю. Кесслер

20578. **Исследование адиабатической сжимаемости бинарных смесей. Джиоев Г. Д.**, Тр. Сталинирск. гос. пед. ин-т, 1956, 3, 459—479

Экспериментально определена при различных т-рах и конц-иях адиабатич. сжимаемость в смесях этиловый эфир (I)-хлороформ (II), I-анилин (III), III-ацетон (IV), бензол (V)-гептан (VI), V-циклогексан (VII), II-IV и IV-сероуглерод (VIII). Коэф. адиабатич. сжимаемости определялся по ф-ле $B_a = 1/C^2D$, где C — скорость распространения ультразвуковых волн, D — плотность. Для смесей, образование которых приводит к более плотной упаковке молекул (I-II, I-III, III-IV), кривая сжимаемости отклоняется от прямой в сторону уменьшения B, а для смесей с образованием менее плотной упаковки — в сторону увеличения; для смеси II-IV при $< 30°$ — в сторону увеличения, $> 30°$ — в сторону уменьшения. Поведение сжимаемости исследованных смесей сопоставлено с отклонением от закона Рауля. Рассмотрены особенности межмолекулярного взаимодействия в исследованных смесях в связи со строением молекул компонентов. А. Золотаревский

20579. **Сжимаемость соединений графита с хлоридом железа. Скотт, Шёйерман** (Compressibility of graphite-ferric chloride compounds. Scott Arthur F., Scheuerman Ronald F.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 1, 97—98 (англ.)

Получено 6 образцов соединений графита с $FeCl_3$ (I) прогревом измельченного цейлонского графита с безводн. I при 250—450°. Для них определены при 30° коэф. сжимаемости при давл. 100—300 *кг/см²* и плотность. Сжимаемость этих соединений больше, чем чистого графита. Зависимость эксперим. величин мол. сжимаемости соединений от процентного содержания I линейна. Л. Разумова

20580. **Уравнение состояния цинка на основе термических данных. Толпади, Пурушоттаман** (Equation of state of zinc from thermal data. Tolpadi S. Shivananda, Purushottaman C. R.), Current Sci., 1956, 25, № 12, 392—393 (англ.)

На основе литературных эксперим. данных по тепловому расширению, уд. теплоемкости и упругим постоянным методом Даяла (Dayal B., J. Chem. Phys., 1950, 18, 1302; РЖХим, 1957, 14496), обобщенным на гексагон. кристаллы, вычислена зависимость объема Zn от давления при 303° К. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с измерениями Бриджмена. Ш. Коган

20581. **Согласованность термодинамических данных для AgBr. Лосон** (Thermodynamic consistency of data on AgBr. Lawson A. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 598—599 (англ.)

Рассмотрены литературные данные по физ. свойствам твердого AgBr. С помощью ф-лы, выведенной ранее (РЖХим, 1956, 9258), показано, что наиболее надежными являются опубликованные значения теплоемкости (Kanzaki H., Phys. Rev., 1951, 81, 884), коэф. объемного расширения α_p (РЖХим, 1956, 67726) и адиабатич. сжимаемости K_s (РЖХим, 1957, 3587). В. Зломанов

20582. **Стандартная свободная энергия окисления магнетита до гематита при температурах выше 1000°. Смилтенс** (The standard free energy of oxidation of magnetite to hematite at temperatures above 1000°. Smiltens J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4877—4880 (англ.)

Стандартная свободная энергия $\Delta F°$ окисления магнетита до гематита вычислена из данных по давлению паров O_2 и для р-ции $4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3$ составляет —25,9 ± 0,6; —19,2 ± 0,6; —12,6 ± 0,6 и —5,8 ± 0,4 *ккал* при 1100, 1200, 1300 и 1400° соответственно. При расчете $\Delta F°$ по ур-нию Вант-Гоффа введен поправочный член, учитывающий состав фазы магнетита при различных т-рах. Аналогичный способ может быть применен при расчете $\Delta F°$ процессов, сопровождающихся образованием твердых р-ров. В. К.

20583. **Электронная и решеточная теплоемкости меди и серебра. Раманатхан, Сринивасан** (Lattice and electronic specific heats of copper and silver. Ramanathan K. G., Srinivasan T. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 7, B277—B279 (англ.)

С помощью прибора, описанного ранее (РЖХим, 1956 22872), с точностью ± 3% определены теплоемкости Cu (образец 99,95% чистоты) и Ag (99,7%) в интервале 1,3—4,2 °К. Результаты представлены ур-ниями: для Cu $C_v = (1{,}728 \pm 0{,}066)\cdot 10^{-4}\,T + (0{,}125 \pm 0{,}002)\cdot 10^{-4}\,T^3$; для Ag $C_v = (1{,}471 \pm 0{,}023)\cdot 10^{-4}\,T + (0{,}439 \pm 0{,}003)\cdot 10^{-4}\,T^3$. Вычислены характеристич. т-ры Дебая θ_D для Cu (334,0° К) и Ag (219,4° К) и коэф. в выражении для электронных теплоемкостей. И. Левитин

20584. **Теплоемкости и магнитные восприимчивости сплавов церия с лантаном при низких температурах. Робертс, Лок** (The specific heats and magnetic susceptibilities of alloys of cerium with lanthanum at low temperatures. Roberts Lois M., Lock J. M.), Philos. Mag., 1957, 2, № 18, 811—819 (англ.)

Для изучения влияния разведения на антиферромагнитные свойства Ce измерены теплоемкость c_p (1,5—20° К) и магнитная восприимчивость χ (1,5—290° К) для 4 сплавов Ce-La, содержащих 5,03—78,9 вес.% Ce, и проведено сравнение с результатами для чистого Ce. Аномалия c_p чистого Ce (при 12,3° К) расщепляется в сплавах на две; при увеличении разведения эти аномалии сдвигаются к более низким т-рам (т-ры максимумов даны в таблице). Аномалия при 3,5° К в сплаве с 78,9 вес.% Ce, вероятно, отвечает небольшой аномалии при 7° К в чистом Ce. Выше 80° К χ всех сплавов подчиняется закону Кюри — Вейсса $\chi = C(T - \theta)$. Константа Кюри C изменяется монотонно от $56{,}1\cdot 10^{-4}$ для наиболее конц. сплава (для чистого Ce $C = 55{,}3\cdot 10^{-4}$) до $\sim 140\cdot 10^{-4}$ для наиболее разведенного сплава. При низких т-рах в ходе χ имеются аномалии (изломы), т-ры которых соответствуют нижним из двух максимумов в ходе c_p сплавов; в наиболее разведенном сплаве аномалий как в c_p, так и в χ не обнаружено,— по-видимому, они сдвинуты к т-рам ниже 1,5° К. Как и в чистом Ce, аномальное магнитное поведение сплавов может быть объяснено антиферромагнетизмом. Однако наличие двух аномалий в ходе c_p сплавов дает основание счи-

тать, что в последних упорядочение $4f$-электронов происходит в две стадии. Увеличение C указывает, что с разведением сплавов заполненность $4f$-оболочки увеличивается до 2 или 3 электронов на атом Ce. По полученным калориметрич. данным вычислены энтропии соответствующих процессов. Для наиболее разведенных сплавов χ ниже точки излома не зависит от т-ры; это может быть следствием того, что в этих условиях направление антиферромагнитного упорядочения имеет возможность ориентироваться перпендикулярно к приложенному полю. В. Урбах

20585. Теплоемкость при низких температурах и термодинамические свойства феррита цинка. Уэструм, Граймс (Low temperature heat capacity and thermodynamic properties of zinc ferrite. Westrum Edgar F., Jr, Grimes D. M.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 44—49 (англ.)

В адиабатич. вакуумном калориметре измерена теплоемкость $ZnFe_2O_4$ при 5—350° К. Для установления условной температурной шкалы ниже 10° К использовалось ур-ние для Pt-термометра сопротивления $R = A + BT^3 + CT^5$, константы которого находились по значению R при т-ре кипения гелия и R и dR/dT при 10° К. Расхождение с термодинамич. шкалой т-р до 0,1° К при т-ре $< 10°$ К. Точность определения C_p 0,1% при 25° К, до 1% при 10° К и до 10% при т-рах $< 10°$ К. При 9,5 $\pm$ 0,2° К на кривой $C_p - f(T)$ обнаружен максимум, превышающий 9 *кал/моль град* и соответствующий переходу от парамагнитного состояния к антиферромагнитному. Для 130—300° К C_p описывается ур-нием (РЖХим, 1957, 11135) $C_p = D\ (178/T) + 3E\ (390/T) + 3E\ (710/T)$ с точностью 0,5% (D — функция Дебая, E — функция Эйнштейна). Рассчитаны и табулированы значения S^0, $H^0 - H_0^0$ и $(F^0 - H_0^0)/T$ в интервале 10—298,15° К. При 298,15° К C_p, S^0, $(F^0 - H^0_0)/T$ и $H_0 - H_0^0$ составляют 32,99 $\pm$ 0,03, 36,01 $\pm$ 0,03, 18,00 $\pm$ $\pm$ 0,02 *кал/моль град* и 5369,8 *кал/моль* соответственно. Ю. Кесслер

29586. Равновесия реакций между углеводородами. X. Теплоемкости нафталина, тетралина и декалина. Введенский А. А., Майоров Д. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2052—2054

Теплоемкости нафталина (I), тетралина (II) и декалина (III) вычислены для интервала 300—1500° на основании спектроскопич. данных по предложенной ранее (Stull D. R., Mayfield F. D., Industr. and Engng Chem., 1943, 35, 638) ф-ле. Для I эксперим. и расчетные значения теплоемкостей хорошо совпадают. Получены ур-ния, выражающие для интервала 300—1000° зависимость теплоемкости от т-ры(в °К): C_p^0 I $= -7{,}66 + 0{,}14711\,T - 0{,}00006208\,T^2$, C_p^0 II $= -8{,}90 + 0{,}1725\,T - 0{,}0000707\,T^2$, C_p^0 III $= -10{,}48 + 0{,}209\,T - 0{,}0000823\,T^2$. С. Бык

20587. О связи между теплотами растворения электролитов и теплотами образования и плавления их твердых кристаллогидратов. Мищенко К. П., Подгорная Е. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 5—9

Если данная соль не образует кристаллогидратов (I), то ее интегральная теплота растворения (ΔH_m) стремится к нулю с увеличением конц-ии (m) р-ра соли. Пределу кривых $\Delta H_m = f(m)$ соответствует отсутствие взаимодействия ионов соли с водой. Для I выводится ур-ние: $\Delta H_x = \Delta H_{(I)} + \Delta H_{пл}$, где ΔH_x — интегральная теплота растворения I, содержащего $x\,H_2O$, $\Delta H_{(I)}$ — теплота образования I из твердой соли и воды, а $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления I. Это ур-ние применено для вычисления теплот плавления ряда I. К. Яцимирский

20588. Теплота горения гольмия. Хьюбер, Хед, Холли (The heat of combustion of holmium. Huber Elmer J., Jr, Head Earl L., Holley Charles E., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1021—1022 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1957, 7444), определена теплота горения Ho, содержащего $\sim$0,35% примесей. С учетом поправок на примеси, теплота образования Ho_2O_3 $\Delta H_{298} = -449{,}55 \pm 1{,}15$ *ккал/моль*. Л. Резницкий

20589. Теплоты образования хромата и бихромата калия, хромат- и бихромат-ионов. Энтропия бихромат-иона. Малдроу, Хеплер (Heats of formation of potassium chromate, potassium dichromate, chromate and dichromate aqueous ions. Entropy of dichromate ion. Muldrow C. N., Jr, Hepler L. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4045—4048 (англ.)

В описанном ранее калориметре (РЖХим, 1957, 47331) при 25° с точностью $\pm$ 0,05 *ккал/моль* определены при разных разведениях и экстраполированы с точностью $\pm$ 0,2 *ккал* к бесконечному разведению теплоты растворения K_2CrO_4 в воде, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ и $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в очень разб. р-рах $HClO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3 в водн. р-ре KOH: $K_2CrO_4 = 2K^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, $\Delta H_\infty = 4{,}2$ *ккал/моль*; $K_2CrO_4 + H^+(aq) = 2K^+(aq) + {}^1/_2\,Cr_2O_7^{2-}(aq) + {}^1/_2\,H_2O$; $\Delta H_\infty = 4{,}6$ *ккал/моль*; $K_2Cr_2O_7 = 2K^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$, $\Delta H_\infty = 20{,}0$ *ккал/моль*; $(NH_4)_2Cr_2O_7 = 2NH_4^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq)$, $\Delta H_\infty = 15{,}3$ *ккал/моль*; $K_2Cr_2O_7 + 2OH^-(aq) = 2K^+(aq) + 2CrO_4^{2-}(aq) + H_2O$, $\Delta H_\infty = -7{,}3$ *ккал/моль*; $CrO_3 + 2OH^-(aq) = CrO_4^{2-}(aq) + H_2O$, $\Delta H_\infty = -28{,}0$ *ккал/моль*. Рассчитаны теплоты образования K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $CrO_4^{2-}(aq)$ и $Cr_2O_7^{2-}(aq)$, которые соответственно равны: —331,9; —486,4; —425,0; —207,6; —346,2 *ккал/моль*; энтропии $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ и $HCrO_4^-(aq)$ соответственно равны 70,5 и 47,8 *ккал/моль*. По энтропиям и теплотам образования рассчитаны стандартные свободные энергии образования ионов $CrO_4^{2-}(aq)$, $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ и $HCrO_4^-(aq)$, соответственные равные —170,1; —303,4 и —179,0 *ккал/моль*. Т. Резухина

20590. Зависимость теплот и свободных энергий образования нитридов циркония от состава и строения. Смагина Е. И., Куцев В. С., Ормонт Б. Ф., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 354—357

С помощью прецизионного рентгеновского и хим. анализов установлено, что нитрид циркония является фазой переменного состава, имеющей несмотря на это практически постоянный период решетки $4{,}586_6 \pm 0{,}001$ A. Получены нитриды $ZrN_1O_{0,04}$ (I), $ZrN_{0,89}O_{0,03}$ (II), $ZrN_{0,74}\ O_{0,00}$ (III), $ZrN_{0,69}\ O_{0,00}$ (IV), $ZrN_{0,56}\ O_{0,02}$ (V), которые были синтезированы из азота и циркония в спец. печи (РЖХим, 1957, 48441). Теплоты образования нитридов I, II, III, IV и V определялись сжиганием в микробомбе в изотермич. калориметре и были найдены равными 90,7 $\pm$ 0,2; 84,5 $\pm$ 0,5; 72,2 $\pm$ 0,9; 68,7 $\pm$ 1,8; 57,5 $\pm$ 0,5 *ккал/моль* соответственно. Отмечено, что использование значений теплоты образования, приводимых в литературе для ZrN, может привести к серьезным ошибкам (до 30 *ккал/моль*). Для бескислородных нитридов свободные энергии образования для I, II, III, IV и V рассчитаны равными —81,1, —76,3, —67,3, —64,1 и —52,3 *ккал/моль* соответственно А. Корнилов

20591. Определение теплоты кето-энольного превращения газообразного ацетоуксусного эфира по спектрам инфракрасного поглощения. Мовсесян М. Е. Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 395—397

Измерены ИК-спектры поглощения газообразного ацетоуксусного эфира при 23—105° в области 5—15 μ. Наблюдаются те же полосы в области 6 μ, что и для

жидкости, но интенсивность максимумов энольных и кетонных полос сильно изменена. Из температурной зависимости относительной интенсивности полос поглощения определена теплота кето-энольного превращения $Q = 3500 \pm 300$ *кал/моль*. А. Золотаревский

20592. **Термодинамика системы Ta—O. Энергия диссоциации TaO_2 и TaO. Инграм, Чупка, Берковиц** (Thermodynamics of the Ta—O system: The dissociation energies of TaO and TaO_2. Inghram Mark G., Chupka William A., Berkowitz Joseph), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 569—571 (англ.)

На ранее описанном масс-спектрометре (РЖХим, 1956, 12108) в интервале 2019—2314° K исследован равновесный состав пара над смесью порошков $Ta + Ta_2O_5$. Показано, что молекулы TaO_2 и TaO в паре преобладают. Подсчитаны теплоты вероятных р-ций $^1/_5Ta$ (тв.) + $^2/_5Ta_2O_5$ (тв.) → TaO_2 (газ), $^3/_5Ta$ (тв.) + $^1/_5Ta_2O_5$ (тв.) → TaO (газ). Из эксперим. данных оценены величины энергии диссоциации для TaO_2 $15{,}0 \pm 0{,}5$ *эв* и для TaO $8{,}4 \pm 0{,}5$ *эв*, откуда следует, что молекулы TaO принадлежат к наиболее устойчивым двухатомным молекулам. В. Зломанов

20593. **Калориметрическое исследование системы серебро — олово при 450°. Клеппа** (A calorimetric investigation of the system silver — tin at 450° C. Kleppa O. J.), Acta metallurgica, 1955, **3**, № 3, 255—259 (англ.)

В описанном ранее калориметре (РЖХим, 1956, 6366) определены при 450° теплоты образования ΔH твердых и жидких сплавов системы Ag—Sn. Результаты для жидких сплавов получены из определения теплоты р-ции твердого Ag с жидким Sn. Для сплавов, содержащих до 0,2 мольной доли (x) Ag, $\Delta H = 15{,}02x - 13{,}33x^2$ *кдж/г-атом*. Результаты сравниваются с литературными данными. ΔH 10 твердых сплавов (75—94 ат. % Ag) вычислялись из теплот растворения в жидком Sn. Минимум $\Delta H \approx -6{,}06$ *кдж/г-атом* найден для γ-фазы почти стехиометрич. состава Ag_3Sn. Для гипотетич. процесса перехода от γ-фазы к граничащей с ней β-фазе: $\gamma(x = 0{,}75$, орторомбич.$) \to \beta(x = 0{,}75$, гексагон.$)$, $\Delta H \approx 1{,}2$ *кдж/г-атом* при 450°.

Резюме автора

20594. **Калориметрическое исследование некоторых двойных и тройных жидких сплавов, богатых оловом. Клеппа** (A calorimetric investigation of some binary and ternary liquid alloys rich in tin. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 842—846 (англ.)

В описанном ранее (РЖХим, 1956, 6366) калориметре определены теплоты растворения Cu, In, Sb (при 450°) и Au (при 242, 270, 350 и 450°) в жидком Sn. Зависимости теплот образования сплавов ΔH (в *кдж / г-атом*) от атомной доли x второго компонента выражены ур-ниями: Sn-In $\Delta H = -0{,}595\,x + 0{,}409\,x^2$ (450°, $x \leqslant 0{,}34$), Sn-Sb $\Delta H = 15{,}39\,x + 1{,}02\,x^2$ (450°, $x \leqslant 0{,}25$), Sn-Cu $\Delta H = 11{,}68\,x - 13{,}66\,x^2$ (450°, $x \leqslant 0{,}16$), Sn-Au $\Delta H = -19{,}73\,x + 8{,}39\,x^2$ (450°, $x \leqslant 0{,}30$), и $\Delta H = -20{,}98\,x + 3{,}70\,x^2$ (350°, $x \leqslant 0{,}23$); при 270 и 242° средние значения отношения $\Delta H / x$ равны $-22{,}35 \pm 0{,}15$ и $-23{,}08 \pm 0{,}09$ *кдж*. Автор связывает значительную температурную зависимость ΔH сплавов Sn-Au с изменением характера хим. взаимодействий. Определены также теплоты образования ΔH_1 тройных сплавов (богатых Sn) Sn-A-B из двойных Sn-A и Sn-B, взятых вдоль сечения $x_{Sn} = \text{const}$ тройной системы (A — Cu, Ag, Au; B — Cd, In, Sb). Полученные результаты могут быть выражены с помощью «параметра взаимодействия», C_{AB}, определяемого ур-нием $\Delta H_1 = C_{AB} x_A x_B$; обсуждается связь C_{AB} с характером взаимодействия компонентов в жидких сплавах. И. Левитин

20595. **Теплота образования твердых и жидких сплавов в системах серебро — кадмий, серебро — индий и серебро — сурьма при 450°. Клеппа** (Heat of formation of solid and liquid alloys in the systems silver — cadmium, silver — indium and silver — antimony at 450°. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 846—852 (англ.)

Калориметрическими измерениями определена теплота образования ΔH при 450° жидких сплавов в системах Ag—Cd, Ag—In, Ag—Sb из твердого Ag и жидкого второго компонента. Для системы Ag—In ΔH выражается ур-нием $\Delta H = 7{,}04x - 11{,}72x^2$ *кдж/г-атом*, где x — атомная доля Ag. Теплоты образования твердых при 450° сплавов ΔH_1 в этих системах рассчитаны на основании величин их теплот растворения в жидком Sn и полученных ранее теплот растворения компонентов в жидком Sn (см. пред. реф.). Для системы Ag—Cd $\Delta H_1 = -39y + 39y^2$, где y — атомная доля Cd. Обсуждается соотношение между полученными величинами и размерами атомов компонентов, их хим. взаимодействием и валентностью, причем отмечается малое влияние пространственного фактора и хорошее согласие полученных величин с теоретически рассчитанными (РЖХим, 1956, 15547, 53822). Н. Афонский

20596. **Теплота образования твердых и жидких бинарных сплавов меди с кадмием, индием, оловом и сурьмой при 450°. Клеппа** (Heat of formation of solid and liquid binary alloys of copper with cadmium, indium, tin and antimony at 450°. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 852—858 (англ.)

Калориметрически определены теплоты образования ΔH при 450° жидких сплавов в системах Cu—Cd, Cu—In, Cu—Sn и Cu—Sb из твердой Cu и жидкого второго компонента, а также вычислены теплоты образования твердых при 450° сплавов в этих системах. Результаты сопоставлены с теплотами образования аналогичных сплавов серебра (см. пред. реф.).

Б. Анваер

20597. **Теплоты образования некоторых твердых и жидких бинарных сплавов золота с кадмием, индием, оловом и сурьмой. Клеппа** (Heat of formation of some solid and liquid binary alloys of gold with cadmium, indium, tin and antimony. Kleppa O. J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 858—863 (англ.)

Определены теплоты образования при 450° жидких ΔH и твердых ΔH_1 сплавов в системах Au—Cd, Au—In, Au—Sn и Au—Sb из твердого Au и жидкого второго компонента; ΔH_1 для AuSn определена при 350° и для $AuSn_2$ и $AuSn_4$ при 242°. Полученные результаты сопоставлены со значениями ΔH и ΔH_1 для аналогичных сплавов Ag и Cu (см. пред. реф.). Б. Анваер

20598. **Калориметр для измерения теплот смешения сжиженных газов. Теплота и избыточная энтропия смешения жидкого метана и окиси углерода. Пул, Стейвли** (A calorimeter for measuring the heat of mixing of liquefied gases. The heat and excess entropy of mixing of liquid methane and carbon monoxide. Pool R. A. H., Staveley L. A. K.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 9, 1186—1197 (англ.)

Описан калориметр для измерения теплот смешения при низких т-рах. Главная его часть состоит из двух небольших камер, разделенных тонкой диафрагмой, в которых происходит конденсация газов. Перемешивание во время опыта осуществляется электромагнитной мешалкой. Измерены теплота плавления CH_4, $221 \pm 2{,}5$ *кал/моль*, и теплоты испарения CO, 1205 ± 12 *кал/моль*, при 91,4° K и O_2, 1490 *кал/моль*, при 90,56° K. Теплоты смешения жидких CO и CH_4 при $91{,}5 \pm 0{,}2°$ K и при давлении их паров (Q_m) представлены таблицей и ур-нием $Q_m / x(1 - x) = A + B(2x - 1)$, где x — мольная доля CO в смеси, $A = 105{,}3 \pm 1{,}3$ и $B = -32{,}6 \pm 3{,}6$. Теплота смешения при $p \to 0$ (H^E) выражена ур-нием $H^E / x \times$

$\times(1-x) = 104{,}3-33\,(2x-1)$. Избыточная энтропия смешения S^E вычислена с учетом данных о избыточной свободной энергии G^E (РЖХим, 1957, 60073); в смесях с малым x S^E положительна, а при больших x — отрицательна. Авторы объясняют это появлением возможности свободного вращения молекул CO при разбавлении жидкой смеси метаном. Значения V^E, G^E, H^E и TS^E, рассчитанные разными авторами на основе статистич. методов, сопоставлены с эксперим. результатами для эквимолекулярной смеси. В. Колесов

20599. **Исследование равновесных давлений над твердым сульфидом четырехвалентного германия.** Диев Н. П., Давыдов В. И., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 7, 60—66

Эффузионным методом Кнудсена с применением расчетной ф-лы Б. К. Веселовского (Ж. прикл. химии, 1942, 15, № 6, 422—435) определены равновесные давления над GeS_2 (I) при 440—730°. Кривая $\lg P - 1/T$ имеет сложный характер. В интервале 460—650° прямолинейный участок описывается ур-нием $\lg P_{MM} = -10\,970/T + 12{,}44$. Основываясь на литературных данных, P можно отнести в основном лишь за счет сублимации I; тогда в интервале 460—650° $\Delta F_T{}^0 = 50\,100 - 43{,}7T$ *кал/моль*, $\Delta H_T{}^0 = 50\,100$ *кал/моль* и $\Delta S_T{}^0 = 43{,}7$ энтр. ед. При $> 760°$ значительно усиливается диссоциация $2GeS_2 \rightarrow 2GeS + S_2$. Аномалии в ходе кривой $\lg P - 1/T$ могут быть обусловлены структурными изменениями I. Л. Резницкий

20600. **Давление паров некоторых органических веществ при низких температурах.** Милаццо (Tensioni di vapore di alcune sostanze organiche a bassa temperatura. Milazzo Giulio), Rend, Ist. super. sanità, 1957, 20, № 5, 522—529 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

См. РЖХим, 1957, 71079

20601. **Растворимость двуокиси серы в водных растворах аммиака.** Доманский, Рендош (Rozpustnosť kysličníka siričitého vo vodných roztokoch amoniaku. Domanský R., Rendoš F.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 453—460 (словацк.; рез. русск., нем.)

Измерена растворимость SO_2 в 0,5—2,0 %-ных водн. р-рах NH_3 при 15—30°. Описаны аппаратура и методика измерений. Растворение SO_2 подчиняется закону Генри. Растворимость в разбавленных растворах NH_4HSO_3 меньше, чем в воде. С возрастанием конц-ии сульфита аммония растворимость SO_2 уменьшается до минимума и далее снова повышается.

А. Золотаревский

20602. **Упругость паров некоторых расплавов системы KCl — NaCl — $MgCl_2$ — $CaCl_2$.** Ильичев В. А., Мужжавлев К. Д., Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 422—433

Экспериментально определены при 700—1100° суммарные давления паров для изоконцентрационных разрезов (10 и 90 вес.% $MgCl_2$) системы $MgCl_2$—KCl—NaCl—$CaCl_2$ с применением динамич. метода, основанного на достижении точки кипения расплавленной соли при заданном остаточном давлении. С повышением содержания $CaCl_2$ суммарное давление понижается. При содержании в системе до 50% $CaCl_2$ увеличение кол-ва KCl приводит к значительному повышению давления паров; при более высоком содержании $CaCl_2$ с увеличением отношения KCl/NaCl давление практически не изменяется. Жидкая фаза, даже при т-ре >1000°, по $CaCl_2$ не обедняется, что указывает на незначительное давление пара последнего. Даны рекомендации по эксплуатации шахтных электропечей и магниевых электролизеров. А. Золотаревский

20603. **Исследование тройных расслаивающихся растворов триэтиламин-фенил-вода.** Маркузин Н. П., Сторонкин А. В., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 10, 123—147 (рез. англ.)

Изучена экспериментально (растворимость и давление пара) система $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O (т-ры 15 и 35°), причем получены S-образные бинодальные кривые. Теоретически обсуждена форма полученных кривых. Показано, что эксперим. данные по парц. и общему давлению пара удовлетворяют требованиям термодинамич. теории, развитой ранее А. В. Сторонкиным. Указано, что неправильно считать причиной S-образности кривых загрязнение реактивов и недопустимо «исправлять» на этом основании соответствующие участки этих кривых. В. Аносов

20604. **Физические свойства этиленгликоля и его производных. II. Давление пара алкоксиэтанолов и других производных этиленгликоля.** Дикий, Шепракова, Паулех (Fyzikálne valstnosti etylénglykolu a jeho derivátov. II. Tlaky pár alkoxyetanolov a iných derivátov etylénglykolu. Dykyj J., Seprákova M., Paulech J.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 461—466 (словацк.; рез. русск., нем.)

Измерено давление пара $CH_3(CH_2)_2OCH_2CH_2OH$, $CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_2OH$, $(CH_3)_2CHOCH_2CH_2OH$, $(CH_3)_2CHCH_2OCH_2CH_2OH$, $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ и $CH_3COOCH_2CH_2OCH_3$. Эксперим. данные с точностью ±0,5% подчиняются ур-нию $\lg P$ (*мм*) $= A - B/t + 230$). Значения констант A и B приведены в таблице. Часть I см. РЖХим, 1957, 18534. А. Золотаревский

20605. **Методика поправок на состав и параметры равновесия бинарной смеси углеводородов, один из компонентов которой содержит примеси гомологов.** Колманян С. Р. Азэрб. сәнае инст. әсәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 16, 102—118 (рез. азерб.)

Разработана методика вычисления поправок на состав и параметры равновесия бинарной смеси углеводородов, один из компонентов которой является чистым в-вом, а другой (технич.) содержит две примеси гомологов. Рассматривая технич. компонент в качестве трехкомпонентной смеси, автор получил несложные ф-лы, позволяющие уточнить состав технич. компонента, вносить поправки на состав приготовленной смеси и ее уд. вес, вносить поправку на состав равновесных фаз, уточнять величину равновесного давления, т-ры начала и конца (точка росы) кипения смеси. С. Бык

20606. **Метод определения давления схождения констант фазового равновесия многокомпонентных углеводородных смесей.** Степанова Г. С. Азэрб. сәнае инст. әсәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 16, 119—132 (рез. азерб.)

Рассмотрен характер изменения констант фазового равновесия ($K = y/x$) в крит. области. Дается определение термина «давление схождения» (давление, при котором совпадают константы фазового равновесия компонентов) для бинарных и многокомпонентных систем. Излагаются описанные в литературе методы определения давления схождения констант фазового равновесия для углеводородных смесей. Предложен метод определения давления схождения для многокомпонентных систем, содержащих метан. Согласно этому методу, многокомпонентная смесь рассматривается как бинарная, состоящая из метана и сложного компонента. У сложного компонента по его составу определяется фиктивный мол. вес μ_Φ как сумма произведений весовых конц-ий компонентов g_i на их фиктивные мол. веса: $\mu_\Phi = \Sigma g_i \mu_{\Phi i}$. Давление схождения определяют путем интерполяции на диаграмме давление — т-ра по крит. кривым бинарных смесей. На основании литературных данных построены крит. кривые для 15 смесей метана с различ-

ными углеводородами. Приведен пример расчета давления схождения для смеси метан-бутан-декан при 71° и составе $x_{10}/(x_4 + x_{10}) = 0,6$, где x_4 — мол. доля бутана и x_{10} — мол. доля декана. С. Бык

20607. **Вывод и уточнение новой корреляции давления пара нефтяных углеводородов. Максуэлл, Боннелл** (Derivation and precision of a new vapor pressure correlation for petroleum hydrocarbons. Maxwell J. B., Bonnell L. S.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1187—1196 (англ.)

Улучшена линейная корреляция давления пара чистых углеводородов и смеси близкокипящих углеводородов путем введения характеристич. фактора (K), учитывающего хим. тип углеводородов. Приводятся графики и таблицы, позволяющие проводить точную экстраполяцию давления пара в широком интервале т-р от 35 до 815° и давлений от 0,01 *мм* рт. ст. до 100 *атм*. Э. Чудинов

20608. **К статистической теории кристаллизации. Аринштейн Э. А.** (On the statistical theory of crystallization. Arinstein E. A.), Докл. АН СССР, 1957, 114, № 6, 1189—1191

Дано обобщение статистич. теории кристаллизации однокомпонентных систем (РЖФиз, 1957, 27537), построенной на основе метода Боголюбова, на случай многокомпонентных систем с короткодействующими силами. О. Г.

20609. **Возможна ли критическая точка при плавлении? Урбах В. Ю.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 734—735

Подвергнуто критике представление о том, что крит. точка плавления соответствует обращению в нуль при одном и том же давлении и т-ре экстраполированных эксперим. значений разностей энтропии и объема сосуществующих фаз. Если такая точка существует, то она соответствует фазовому переходу 2-го рода, а не крит. состоянию. Последнее может наступить при тех P и T, при которых обращается в нуль поверхностное натяжение между фазами, так что для предсказания крит. точек надо знать зависимость поверхностного натяжения от T и P. В. Урбах

20610. **О роли примесей в явлениях предплавления. Урбах В. Ю.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2147—2148

Автор приписывает примесям роль затравок для начала флуктуационного процесса на основе теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля. Примеси способствуют понижению поверхностного натяжения на границе между фазами; это вызывает увеличение числа зародышей, что приводит к аномалии теплоемкости вблизи точки плавления. Л. Резницкий

20611. **Фазовое поведение *н*-алканов. Шерер, Беле, Мазе** (The phase behaviour of N-alkanes. Schaerer A. A., Baylé G. G., Mazee W. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 513—528 (англ.)

В развитие работы, проведенной ранее (РЖХим, 1956, 28903), изучена зависимость т-р превращения 1-го рода (плавление и переход в твердом состоянии) *н*-алканов от числа n атомов углерода в молекуле при $n = 4$—36. При больших n в-ва энантиотропны. С понижением n т-ры плавления и превращения сближаются и при $n < 9$ для нечетных членов гомологич. ряда и при $n < 22$ для четных в-ва становятся монотропными. При $n < 9$ имеет место чередование т-ры плавления β-фазы в-в с четным и нечетным n. При $n \geqslant 22$, где энантиотропны в-ва и с четным и с нечетным n, наблюдается чередование т-ры превращения $\beta \rightleftarrows \alpha$ в зависимости от четности n. Т-ра плавления α-фазы (при $n \geqslant 22$) от четности n не зависит и плавно возрастает с n. Рассмотрение диаграмм $G - T$ (G — свободная энергия Гиббса) показывает, что величина G α-фазы не зависит от четности n. Напротив, величина G β-фазы (при равных T и n) зависит от четности n, причем G (четн.) $< G$ (нечетн.). Эти заключения позволяют объяснить наблюдаемые на опыте закономерности т-р превращения. Ю. Кесслер

20612. **Термодинамика *н*-алканов. Шерер, Беле, Мазе** (Thermodynamics of N-alkanes. Schaerer A. A., Baylé G. G., Mazee W. M.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 5, 529—542 (англ.)

Дано колич. подтверждение сделанных ранее (пред. реф.) качеств. выводов о термодинамике *н*-алканов. По кривым нагревания определены теплоты плавления α-модификаций, теплоты превращения $\beta \rightleftarrows \alpha$ и разность теплоемкостей α- и β-фаз углеводородов $n = 21$—30 (n — число атомов углерода в молекуле). Также определены теплоты плавления метастабильной β-фазы при т-ре плавления стабильной α-фазы и теплоты превращения метастабильной β-фазы нечетных членов гомологич. ряда при т-ре превращения стабильной β-фазы четных членов. Отсюда рассчитаны изменения энтропии $\Delta S_{\alpha\beta}$ и изобарного потенциала $\Delta G_{\alpha\beta}$ при равновесных и неравновесных превращениях. Показано, что в случае α-фазы отсутствует чередование термодинамич. функций. В случае β-фазы оно имеет место, причем при равных T и n H_β (нечетн.) $- H_\beta$(четн.) $= 600$ *кал/моль*, S_β (нечетн.)$-$ $-S_\beta$(четн)$=1,5$ энтр. ед., G_β (нечетн.) $- G_\beta$(четн.) $=$ $= 80$ *кал/моль*. Отсюда следует, что ΔH, ΔS и ΔG при переходах с участием β-фазы для нечетных членов меньше, чем для четных. Ю. Кесслер

20613. **О скорости испарения белого фосфора. Рамтун, Странский** (Zur Verdampfungsgeschwindigkeit dés weißen Phosphors. Ramthun H., Stranski I. N.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 819—826 (нем.)

Скорость испарения в вакууме белого Р изучена с применением радиоактивного изотопа P^{32} в области давления насыщения $5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. при т-рах от -20 до $+20°$. Подробно описаны аппаратура и методика эксперимента, основанного на регистрации активности газа при испарении в эвакуированном сосуде. Для получения активного Р красный Р подвергался нейтронному облучению и нагревался в токе N_2 до 600°. Рассмотрен механизм процесса испарения, ход кривых активности в газовой фазе. Рассчитан приближенно ход кривой скорости испарения с понижением т-ры поверхности испарения. Вычислен коэф. испарения (α) в ур-нии Гертца-Кнудсена; среднее из 23 определений $\alpha = 0,57$, что удовлетворительно совпадает с данными Фольмера и Эстермана (Volmer M., Estermann, Z. phys. Chem., 1921, 99, 383). Б. Анваер

20614. **Исследование факторов, определяющих размеры первоначальных частиц кристаллических осадков нерастворимых солей металлов. Пактер** (A study of the factors that determine the primary particle size of crystalline insoluble metal salt precipitates. Packter A.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 3-4, 210—222 (англ.)

В результате эксперим. исследования размеров кристаллов в осадках нерастворимых солей найдено, что основным фактором, определяющим размеры частиц, является растворимость. Важную роль играет пересыщение р-ра. Размеры кристаллов уменьшаются с ростом пересыщения в соответствии с правилом Веймарна. Большое влияние оказывает процесс диффузии. Показана колич. связь числа кристаллов со скоростью перемешивания. М. Баранаев

20615. **Использование уравнения Нернста в теории роста кристаллов при электролизе. Вермилиа** (On the use of the Nernst equation in the theory of electrolytic crystalgrowth. Vermilyea D. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 822—823 (англ.)

В теории роста кристаллов скорость роста выражается через разницу в конц-иях адсорбированных атомов вблизи особых точек (C_0) и вдали от них (C_∞). Ур-ние Нернста дает связь между отношением этих концентраций и перенапряжением η: $\eta = (RT/ZF) \cdot \ln(C_\infty/C_0)$. М. Баранаев

20616. Спектрофотометрия многокомпонентных систем. XVII. К вопросу об использовании равновесия между окрашенным и бесцветным соединением с целью определения состава последнего. XVIII. Исследование равновесия между окрашенным и бесцветным соединением с целью определения константы нестойкости последнего. Комарь Н. П., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1957, 82, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, 16, 87—94, 95—106

XVII. Теоретически показано, что рациональное применение метода Остромысленского к определению состава бесцветного соединения B_bQ_q с помощью исследования оптич. плотности р-ров, в которых содержатся частицы B и Q, а также окрашенного соединения $B_\beta R_\varrho$ (ранее изученного) с применением правил смешения, указанных Ланфордом и Килем, а также Бабко и Клейнером, невозможно.

XVIII. Выведены способы расчета константы нестойкости бесцветного комплекса по измерению оптич. плотности системы, содержащей металло-ион, в-во, образующее этот комплекс, и в-во, образующее один или несколько окрашенных комплексов (с известными свойствами). Учтен возможный гидролиз ионов. Часть XVI см. РЖХим, 1957, 50713. В. Аносов

20617. Метод быстрого определения растворимости газов в жидкостях при различных температурах. Лопрест (A method for the rapid determination of the solubility of gases in liquids at various temperatures. Loprest Frank J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1128—1130 (англ.)

Предложен метод быстрого определения растворимости газов в жидкостях при атмосферном давлении и различных т-рах путем внесения измеренного кол-ва газа в систему постоянного объема, содержащую определенное кол-во р-рителя, и последующего измерения равновесного давления. Приведена аппаратурная схема, подробно излагается методика измерений и дается расчетная ф-ла. Измерена растворимость H_2 в *н*-гептане и CO_2 в H_2O. Для системы CO_2—H_2O построена для интервала 20—60° кривая растворимости, показавшая хорошее совпадение с литературными данными. С. Бык

20618. Рассмотрение особого случая, при котором возможны новые типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Крестовников А. Н., Вигдорович В. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1345—1351 (рез. англ.)

Методом построения кривых изобарного потенциала выведены новые типы диаграмм состояния двойных систем для случая, когда у одного из компонентов при *P* и *T* имеется тройная точка, в которой осуществляется равновесие $A_1 \rightleftarrows A_2 \rightleftarrows A_3$. Рассматривается изменение типа диаграммы состояния двухкомпонентной системы при переходе через тройную точку, а также типы диаграмм при $p = P$ для случаев неограниченной и ограниченной растворимости, а также при отсутствии растворимости второго компонента в фазах A_1, A_2 и A_3. Н. Пацукова

20619. Стехиометрия интерметаллических полупроводников. Ходжкинсон (The stoichiometry of intermetallic semiconductors. Hodgkinson R. J.), J. Electronics, 1956, 2, № 2, 201—203 (англ.)

Развитая ранее (РЖХим, 1958, 3664) теория несоответствия максим. т-ры плавления систем типа A—B стехиометрич. составу систем справедлива, строго говоря, только для систем, в которых давления паров компонент A и B малы. Приводится обобщенная теория, справедливая и для случаев больших давлений пара. М. Бредов

20620. Растворимость лития в германии. Пелл (Solubility of lithium in germanium. Pell E. M.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1-2, 74—76 (англ.)

Растворимость Li в Ge была определена при 593—899°. Растворимость достигает максимума $(1{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-4}$ ат. доли при ~800°. Система образует эвтектику при 525 ± 10° и 49 ± 5 ат. % Li. Экспериментально найденная зависимость коэф. распределения Li в Ge хорошо согласуется с вычисленной. Установлено образование соединений $Li_{4n}Ge_n$ с т. пл. 750 ± 10° и $Li_{3n}Ge_n$ с т. пл. 800 ± 10°, которые на воздухе разлагаются с образованием Li_2CO_3. Л. Резницкий

20621. О фазах, образуемых в системе хром — бор. I. Образование «β-хрома» под влиянием малых добавок бора. Эпельбаум В. А., Севастьянов Н. Г., Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф., Жданов Г. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1848—1854

Рентгенографически исследовалось влияние бора на фазовые превращения хрома. Тщательно перемешанные порошки Cr и B спрессовывались под давлением до 500 *кГ/см*² и подвергались нагреванию в вакууме или аргоне. Гексагон. «β-фаза» (*a* 2,7510 ± 8 kX, *c* 4,4399 ± 6 kX, *c/a* 1,614, ф. гр. *c6/mmc*) получается как примесь к α-фазе при нагревании Cr с добавками B в пределах $CrB_{0,01}$ — $CrB_{0,375}$ до 1300° в Ar в течение 36 час.; α-Cr после нагревания в вакууме (12 час., 1050°) не изменился; для образцов с добавкой B в соотношении $CrB_{0,02}$ — $CrB_{0,05}$ после нагревания в вакууме также не обнаружено образования «β-фазы»; период идентичности α-Cr *a* 2,877 ± 1 kX оставался при этом постоянным. В ряде случаев имело место образование Cr_2B. Параметры решетки «β-Cr» сильно отличаются от рассчитанных для плотной гексагон. упаковки, но хорошо совпадают с таковыми для описанных в л-ре Cr_2N и «β-Cr», полученного электролизом р-ра сульфата Cr. Авторы объясняют увеличение параметров гексагон. решетки внедрением атомов H, B, или N в октаэдрич. пустоты, которые, однако, в «β-Cr» имеют размеры, меньшие, чем ковалентные диаметры этих атомов. Н. Афонский

20622. Исследование растворимости магния в меди и совместной растворимости магния и алюминия в меди. Рогельберг И. Л., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та по обработке цветн. мет., 1957, вып. 16, 82—89

Исследованием микроструктуры, уд. электросопротивления и его температурного коэф. уточнена растворимость (P) Mg в Cu в твердом состоянии. Максим. P превосходит 3%. Микроскопич. анализом литых и деформированных сплавов определена граница области медных твердых р-ров в системе Al—Mg—Cu. В бедных Al сплавах граница сдвигается с изменением т-ры. При 700° на P заметно влияет деформация. В. Гейдерих

20623. Исследование системы цирконий — тантал. Емельянов, Годин, Евстюхин (An investigation of the zirconiumtantalum system. Emelyanov V. S., Godin Yu. G., Evstyukhin A. I.), J. Nucl. Energy incl. Sov. J. Atom. Energy, 1957, 5, № 2, 247—252 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 63052.

20624. Исследование диаграммы состояния системы серебро — марганец — алюминий. Петров Д. А., Потемкин А. Я., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та по обработке цветн. мет., 1957, вып. 16, 47—68

По данным термич. и микроструктурного анализа построена диаграмма состояния серебряного угла системы Ag—Mn—Al до 10% Al и 30% Mn, дано распре-

деление фазовых областей при 20—700°, уточнена т-ра образования соединения Ag_3Al (455°). Растворимость Mn и Al в Ag уменьшается с понижением т-ры. Диаграммы состав — электросопротивление и состав — твердость согласуются с данными микроскопич. анализа. В. Гейдерих

20625. **Взаимная растворимость электронных соединений в сплавах серебра с кадмием и цинком. Гладышевский Е. И.,** Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 190—195

Обзор известных электронных соединений и закономерностей образования ими твердых р-ров. Приведены результаты исследования автором системы Ag — Cd — Zn по разрезам AgZn — AgCd (I), Ag_5Zn_8 — Ag_5Cd_8 (II), $AgZn_3$ — $AgCd_3$ (III) методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализов после отжига при 400 и 500°. Сплавы разреза I при 500° образуют непрерывный ряд твердых р-ров, при 400° имеет место разрыв непрерывности, связанный с превращением куб. AgCd в гексагон. AgCd. В разрезе II непрерывные твердые р-ры найдены при обеих т-рах. В разрезе III твердые р-ры не образуются. Л. Витинг

20626. **Превращения в тройных твердых растворах на основе Ni_3Fe. Равдель М. П., Селисский Я. П.** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 2, 319—321

Исследование температурной зависимости электросопротивления (*R*), коэф. термич. расширения и магнитного насыщения легированных сплавов на основе Ni_3Fe показало, что Mn усиливает упорядочение и повышает т-ру превращения, Cu и избыток Ni действуют разупорядочивающе. В сплавах, легированных Cr, Mo и V при определенных т-рах, по-видимому, образуются комплексы атомов примеси с атомами Fe и Ni. Кривая зависимости *R* от т-ры сплава Ni_3 (Fe, Si) имеет максимум при 450°. В. Гейдерих

20627. **Исследование сплавов магния с кадмием. Сообщение II. Истинная теплоемкость сплавов магния с кадмием, примыкающих по составу к химическому соединению Mg_3Cd. Хомяков К. Г., Холлер В. А., Моисеева Е. И., Резницкий Л. А., Левитин И. Я.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 123—130

Методом, описанным ранее (сообщение I, Вестн. МГУ, 1950, № 6, 43—54), изучены при 45—250° сплавы Mg с Cd, содержащие 61,8—79,7 ат. % Mg. В области Mg_3Cd происходят превращения с малым тепловым эффектом при 70—81° и с большим — при 145—159° (соответствующее процессу разупорядочения). При ~ 74 ат.% Mg имеется наибольший максимум C_p для т-ры большого пика. Т-ра малого превращения повышается с увеличением скорости нагрева. Интегральный тепловой эффект для Mg_3Cd составляет 0,33—0,35 *ккал/г-атом*. При 61,8 ат. % Mg имеется резкий максимум C_p, более высокий, чем при других составах. В. Гейдерих

20628. **К вопросу изучения диаграммы состояния железо — никель — сера. Ванюков В. А., Ванюков А. В., Таращук Н. Т.,** Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 108—119

Методом, термич. металлографич. и минералографич. анализа изучены 13 разрезов системы Fe—Ni—S и микротвердость отдельных фаз. Построены политермич. диаграммы исследованных разрезов и объемная диаграмма состояния системы. Хим. соединение 4NiS · FeS образует с FeS, NiS и двойным твердым р-ром металлов тройной твердый р-р, неустойчивый при низких т-рах; ниже 625° оно образует с FeS пентландитовый твердый р-р. Существование в системе хим. соединения $2FeS \cdot Ni_3S_2$ установить не удалось. Результаты исследования показывают, что такие хим. соединения в штейнах не образуются. Следовательно, в промышленном штейне при медленном охлаждении должны образоваться пентландитовый твердый р-р и твердый р-р металлов. В штейнах, богатых Ni, при охлаждении, видимо, образуется Ni_6S_5 и эвтектоид Ni_6S_5 с пентландитовым твердым р-ром. Составы природного минерала пентландита располагаются на диаграмме в установленной области пентландитового твердого р-ра. Н. Груздева

20629. **Реакции солей с металлами в расплавленном состоянии. Взаимодействие хлорида серебра с цинком. Палкин А. П., Щирова Н. А.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 9, 2155—2159

В продолжение ранее начатой работы (РЖХим, 1957, 37153) методом термич. и хим. анализа исследовано взаимодействие в тройной взаимной системе вытеснения $Ag_2Cl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + 2Ag$. Эксперим. данные сведены в таблицы и представлены в виде соответствующих диаграмм. Р-ция необратимо сдвинута вправо. При р-ции AgCl с Zn при содержании Zn $<$ $<$ 50 экв. % выделяется Ag в виде кристаллич. порошка различной крупности (10—100 μ), при содержании $>$ 50 экв. %. образуются сплавы избытка Zn с Ag, особенно при добавлении KCl, который вместе с $ZnCl_2$ служит флюсом. Г. Бабкин

20630. **Поверхностное натяжение расплавленных солей изоконцентрационного разреза (10% вес. $MgCl_2$) системы $MgCl_2$ — $CaCl_2$ — KCl — NaCl. Стрелец Х. Л., Десятников О. Г.,** Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 30, 434—440

См. РЖХим, 1956, 61029. С. Бык

20631. **Вязкость расплавленных солей изоконцентрационного разреза [10% (вес.) $MgCl_2$] системы $MgCl_2$ — $CaCl_2$ — KCl — NaCl. Стрелец Х. Л., Жлуднева В. Н., Резников И. Л.,** Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 441—451

См. РЖХим, 1956, 31946. С. Бык

20632. **Исследование тройной системы NaCl — KCl — $TiCl_3$. Каменецкий М. В.,** Научно-техн. информ. бюл. Ленингр. политехн. ин-т, 1957, № 3, 3—12

Методом записи кривых охлаждения изучена система NaCl — KCl — $TiCl_3$. $TiCl_3$ (I) получался непосредственно в расплаве солей при действии H_2 на $TiCl_4$. В системе NaCl — $TiCl_3$, изученной до содержания I 22,5 мол.%, сторона, прилегающая к NaCl (II), имеет эвтектич. характер, состав эвтектики 77,6 мол.% II и 22,4 мол.% I, т. пл. 540°. В системе KCl — $TiCl_3$ установлено существование эвтектич. точки (14,8 мол.% I и т. пл. 676°) и хим. соединение K_3TiCl_6 с т. пл. 760°. Экстраполяцией найден состав второй предполагаемой эвтектики с 33,6 мол.% I и т. пл. 595°. Изучены 9 разрезов тройной системы. Наименьшую т-ру плавления (590°) имеет состав 40 мол.% II, 48 мол.% KCl и 12 мол.% I. Автор предполагает существование менее стойкого, чем K_3TiCl_6, соединения Na_3TiCl_6 и существование в расплаве комплексного аниона. Н. Афонский

20633. **Диаграмма плавкости в системе из хлоридов и нитратов калия и стронция. Токарева М. В., Бергман А. Г.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1895—1906

Визуально-политермическим методом исследована система K, Sr ‖ Cl, NO_3 (I). Согласно условному тепловому эффекту р-ции обмена, равному 3,75 *ккал/г-экв*, р-ция сдвинута вправо, что подтверждается эксперим. данными; I — необратимо-взаимная система с комплексообразованием на боковых сторонах и на стабильной диагонали. Сравнение I с системами Li, Sr ‖ ‖ Cl, NO_3; Na, Sr ‖ Cl,NO_3 и K, Ba ‖ Cl, NO_3 показывает, что замена катионов Li^+ и Na^+ на K^+ и Ba^{2+} на Sr^{2+} усиливает комплексообразование и необратимость взаимной системы. В. Гейдерих

20634. О растворении хромита в серной кислоте. Брчич, Волавшек, Ернейчич (O rastapanju kromita u sumpornoj kiselini. Brčić Branko, Volavšek Bogdan, Jernejčič Jernej), Kemija u industriji, 1957, 6, № 7, 189—191 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Исследована возможность растворения хромита (I) в небольшом избытке H_2SO_4 (50%) в присутствии соединений 6-валентного Cr. Выход растворенного Cr сильно зависит от дисперсности I. При размерах частиц $\sim$ 100 μ выход составляет 67,5% и постепенно растет с увеличением дисперсности. Добавка Fe нейтрализует р-р. Способ применения избытка к-ты использован для получения кристаллич. ферросульфата и р-ра соли 3-валентного Cr с необходимой степенью кислотности. А. Золотаревский

20635. Изотерма растворимости системы $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O при 50°. Чамова В. Н., Сергеева В. П., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1938—1939

Растворимость в системе $Ca(OH)_2$ — H_2O_2 — H_2O исследована при 50°. В качестве исходных в-в применялись H_2O_2 без стабилизатора, конц-ии от 1,75 до 95 вес. % и $CaO_2 \cdot 8H_2O$, содержащий 6,8 вес. % активного кислорода. Составы жидких и равновесных твердых фаз при различных содержаниях H_2O_2 в р-ре приведены в таблице и на треугольной диаграмме. Обнаружена новая твердая фаза $CaO_2 \cdot 0,5\ H_2O$, устойчивая в пределах 1,7—47,5 вес. % H_2O_2. Фаза $CaO_2 \cdot 2H_2O$ устойчива в интервале 47,5—87,7 вес. % H_2O_2. С. Бык

20636. К вопросу о термической устойчивости сплавов в системе SO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O. Горощенко Я. Г., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 6, 1401—1407

Изучен состав жидкой и парообразной фаз в системе SO_3 (I) — $(NH_4)_2SO_4$ (II) — H_2O при т-ре кипения; построена треугольная диаграмма т-р кипения смесей при 715 *мм* рт. ст. Термич. разложение сплава II с H_2SO_4 (III) начинается при 300—400°. Более легко разлагаются сплавы при соотношении **III : II** (мол.) < 1. Чистый II начинает разлагаться при 300° с выделением NH_3. При III : II > 1 сплавы разлагаются при > 400°. Состав смесей по мере упаривания приближается к $(NH_4)_2S_2O_7$ (IV). Т-ра кипения **IV** равна 468—471° при 700—730 *мм* рт. ст., **IV** перегоняется с разложением. При 350—425° возможна перегонка **IV** в токе воздуха без значительных потерь от термич. разложения. А. Золотаревский

20637. О растворимости в системах $LiCl$ — $AlCl_3$ — H_2O и $BeCl_2$ — $AlCl_3$ — H_2O при 25° С. Блидин В. П., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 9, 2093—2095

Изотермич. методом при 25° исследована растворимость в системах $LiCl$ (I) — $AlCl_3$ (II) — H_2O (III) и $BeCl_2$ (IV) — II — III. Эвтонич. точка на изотерме растворимости системы I — II — III отвечает составу насыщ. р-ра (в вес. %): **I** 42,16 и **II** 3,20. Ветвь кристаллизации **IV** на изотерме выявить не удалось. Хим. соединений и твердых р-ров в системах не обнаружено. Г. Бабкин

20638. Изучение взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах. Сообщение I. Уразов Г. Г., Мхитарян Р. С., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, **10**, № 1, 3—19 (рез. арм.)

Исследование взаимодействия галогенидов, сульфата и нитрата Zn в водно-аммиачных р-рах в области обменной р-ции ($ZnX_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2NH_4X$) показало, что растворимость этих соединений прямо пропорциональна конц-ии NH_3 в равновесной жидкой фазе. Обмен между NH_4OH и солями Zn уменьшается при увеличении содержания NH_3 в р-ре. Определены мол. отношения $NH_3/ZnSO_4$ (I), $NH_3/Zn(NO_3)_2$ (II), NH_3/ZnJ_2, $NH_3/ZnCl_2$ и $NH_3/ZnBr_2$ равновесной жидкой фазы в области обменной р-ции. При высоких конц-иях NH_3 отношения **I** и **II** равны 4. Во всех изученных системах в области обменной р-ции твердая фаза представляет собой основные соли переменного состава, содержащие NH_3. В. Шмидт

20639. Изотерма растворимости в системе Na_2CO_3 — $NaHCO_3$ — Na_2SO_4 — H_2O при 100°. Борячек А. Ф., Дрозин Н. Н., Зубахина З. К., Куцына М. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1655—1657

Исследована растворимость четверной системы Na_2CO_3 — $NaHCO_3$ — Na_2SO_4 — H_2O при 100° по методике, описанной ранее (РЖХим, 1956, 46354). Состав твердых фаз определялся по методу остатков и кристаллооптически. Найдены твердые фазы $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; $NaHCO_3$; Na_2SO_4; $NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$; $3NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3$ и $2Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$; по сравнению с изотермой 60° появляется новая твердая фаза $3NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3$. Н. Домбровская

20640. Растворимость в системе Sb_2O_3 — SO_3 — H_2O. Веллер Р. Л., Соболь С. И., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1957, № 13, 123—128

Изучена растворимость Sb_2O_3 (I) в р-рах H_2SO_4 (II) при 24, 100 и 155°. Кривые растворимости при всех т-рах имеют ряд изломов и резкий максимум. С повышением т-ры положение максимума смещается в сторону более низких конц-ий **II**. Предварительные данные по составу донных фаз указывают на существование при 24° $Sb_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2SO_4$, $Sb_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$; при конц-ии II ниже 900 *г/л* образуется $Sb_2O_3 \cdot 3H_2O$; при 100 и 155° существует $Sb_2(SO_4)_3$ (**III**). Понижение конц-ии **II** вызывает гидролиз **III** с образованием ряда основных сульфатов переменного состава. Н. Афонский

20641. Взаимодействие мочевины с диаммоний фосфатом. Трещов А. Г., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 29, 402—408

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в тройной системе $(NH_4)_2HPO_4$ (I) — $CO(NH_2)_2$ (II) — H_2O от —17 до +40°. Подтверждено наличие дигидрата диаммонийфосфата (III); криогидратная точка льда и III в двойной системе H_2O — I отвечает —6,7° и 29,6 вес. % **I**; обезвоживание происходит при 16,3° и 40% **I**. Метастабильная криогидратная точка отмечена при —8,6° и 34,6% **I**; твердые фазы — лед и **I**. В системе **I — II** имеется эвтектич. точка при 126,7° и 3,7% **I**. В тройной системе эвтектич. точка отвечает —17° и 25,4% **II**, 12,3% **I**; твердые фазы — лед, α-**II** и **III**; переходная точка — 16,2° и 15,9% **I**, 26,7% **II**; твердые фазы — α-**II**, **I** и **III**. Соединений **II** с **III** не обнаружено. Н. Лужная

20642. Изучение природы рацемических модификаций оптически активных соединений в твердом состоянии. Часть XI. Фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорфенилиминокамфора (*d* и *dl*) и фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорфениламинокамфора (*d* и *dl*). Сингх, Сетх. Часть XII. Камфор-β-сульфонил-*о*-, *м*, и *п*-бромфениламиды (*d*- и *dl*-) и *о*-, *м*- и *п*-броманилинокамфор-β-сульфонатры (*d*- и *dl*-). Сингх. Амма (Studies on the nature of the racemic modifications of optically active compounds in the solid state. Part XI. Phenyl-, *o*-, *m*-, *p*-chlorophenyliminocamphors. (*d* and *dl*) and phenyl-, *o*-, *m*-, *p*-, chlorophenylaminocamphors (*d* and *dl*). Singh Bawa Kartar, Seth Shanti Kumari). Part XII. Camphor-β-sulphonyl-*o*-, *m* and *p*-bromophenylamides (*d*- and *dl*-) and *o*-, *m*- and *p*-bromanilinocamphor-β-sulphonates (*d*- and *dl*-). Singh Bawa Kartar, Amma M. K. P., Miss), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 7, 491—502; J. Scient. and Industr. Res., 1956 **(B—C) 15**, № 6, B276—B279 (англ.)

XI. Исследованы диаграммы плавкости рацемич. форм фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорфенилиминокамфоры, фенил-, *о*-, *м*-, *п*-хлорфениламинокамфоры, фенилимино-

камфоры и фениламинокамфоры. *d*- и *l*-формы орто-соединений образуют непрерывный ряд твердых р-ров. В остальных *d* — *l*-системах возникают *dl*-соединения (1 : 1), образующие твердые р-ры с *d*- и *l*-компонентами. *м*-хлорфениламино-*dl*-камфора диморфна, α ⇄ β-переход происходит в точке плавления соединения, равной 116,1°. Описана методика получения соединений и определены их физ.-хим. свойства. Предложен новый метод определения т-ры перехода диморфных форм. Н. Евсеева

XII. С помощью диаграмм плавкости исследованы камфор-β-сульфонил-*о*-(I), *м*-(II) и *п*-(III)-бромфениламиды и броманилинокамфор-β-сульфонаты (*п*-(IV), *м*-(V)-*о*-(VI)). Получены кривые, показывающие во всех случаях наличие максимума, отвечающего рацемич. *dl*-соединению, и двух эвтектич. точек. Соединения I, II и III образуют твердые р-ры между 90% *dl* и 10% *d*; 40% *dl* и 60% *d*. Ход кривых *dl* — *d* для соединений IV, V, VI указывает на образование устойчивых *dl*-соединений. Часть X см. РЖХим, 1955, 18338. И. Верещетина

20643. **Об оксониевых соединениях сложных эфиров с органическими кислотами. IV. Системы $CH_3COOC_4H_9 — CCl_3COOH$, $CH_3COOC_5H_{11} — CCl_3COOH$ и $CCl_3COOC_2H_5 — CCl_3COOH$. Усанович М., Билялов К., Красномолова Л.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2723—2726

В системах $CH_3COOC_4H_9 — CCl_3COOH$ (I), $CH_3COOC_5H_{11} — CCl_3COOH$ (II), $CCl_3COOC_2H_5 — CCl_3COOH$ (III) измерены вязкость и плотность при 50—70° и содержании эфира 0—100 мол.%. Установлено наличие взаимодействия между компонентами систем I и II. Взаимодействие в системе III на диаграммах не отражается. По мнению авторов, указанное взаимодействие обусловлено возникновением водородной связи между водородом гидроксильной группы к-ты и одним из атомов кислорода сложного эфира. Часть III см. РЖХим, 1957, 33935. Г. Бабкин

20644 К. **Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах.** Сост.: **Коган В. Б., Фридман В. М.** Л., Госхимиздат, 1957, LII, 499 стр., илл., 21 р.

20645 Д. **Высокотемпературные теплоемкости кристаллических неорганических веществ и пути их расчета для применения в термодинамическом исследовании химических реакций. Ландия Н. А.** Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии АН СССР, Тбилиси, 1957

20646 Д. **Изучение термодинамических свойств металлических расплавов Cd-Bi, Cd-Cu, Cu-Sb и Cu-Bi методом электродвижущих сил. Никольская А. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

20647 Д. **Исследование равновесия жидкость — жидкость — пар в системе $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$. Маркузин Н. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1957

20648 Д. **Физико-химическое исследование части тройной системы $NaF — RbF — BeF_2$ и ее аналогия с системой $CaO — BaO — SiO_2$. Гребенщиков Р. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Л., 1957

См. также: Фазовые переходы 20441, 20443, 20448, 20463, 20468, 20504, 20515, 20517, 20887, 22083. Термохимия 20357, 20358, 20743, 20829, 23712. Термодинамика: кристаллов 20350, 20499, 20508; жидкостей 20528, 20542. Ур-ния состояния 20525, 20534. Равновесия 20377, 20669, 20745, 20749—20753, 20874, 20875, 20880. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 20362, 20764; неорганич. 20444, 20446, 20452, 20493, 20771, 20861, 20879, 20899; органич. 20541, 20740; 20894Бх. Приборы и методы 21122, 21123, 21258, 21265, 21279—21281. Др. вопр. 20385, 21721—21724

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

20649. **Выход реакции в потоке и статических системах. Растоги, Пандия** (Reaction yields in static and flow systems. Rastogi R. P., Pandya T. P.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 9, 1256—1258 (англ.)

Приводятся проинтегрированные кинетич. ур-ния р-ций в потоке 1) $A \rightleftarrows nC$, 2) $A + B \rightleftarrows nC$, 3) $A \xrightarrow{+nC} nB$ и 4) $nC \leftarrow A + B \rightarrow nD$ с учетом и без учета диффузии. Форма ур-ний удобна для определения констант скоростей по экспериментально определенным конц-иям. Е. Никитин

20650. **Быстрые реакции между однофункциональными молекулами и молекулами, однофункциональными в одном положении и *п*-функциональными в другом. Хиггинс** (Rapid reaction between unifunctional molecules and molecules unifunctional at one position and *n*-functional at another. Higgins H. G.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 99—111 (англ.)

Рассматривается кинетика последовательных р-ций $A + B \rightarrow AB$, $AB + B \rightarrow AB_2, \ldots, AB_{n-1} + B \rightarrow AB_n$; $AB + B \rightarrow BAB, \ldots, BAB_{n-1} + B \rightarrow BAB_n$, $B_nA + B \rightarrow B_nAB$. Получены выражения для относительных конц-ий [A], [B] и продуктов р-ций в зависимости от начальных конц-ий $[A]_0$ и $[B]_0$ и для отношения констант скоростей. Результаты расчета применены к р-ции триптофана с *п*-диазобензолсульфокислотой. Скорость р-ции с участием индольной группы больше, чем с участием аминогруппы. См. также РЖХим, 1956, 3417 Е. Никитин

20651. **Уточненный метод вычисления констант скоростей реакций для свободных радикалов. Суини** (Improved method of calculating reaction rate constants for free radicals. Sweeny Robert F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 987—988 (англ.)

Указывается, что при вычислении времени жизни свободных радикалов, по методу зеркала Панета необходимо пользоваться следующей зависимостью изменения давления газа на участке l вдоль потока: $l \approx \text{const}(P_1^2 - P_2^2)/RT$. Обычно предполагаемая линейная зависимость l от разности давлений $P_1 - P_2$ может приводить к занижению времени жизни свободных радикалов до 30%. Е. Никитин

20652. **Кинетика сложных изотопных реакций обмена. Эйбелл, Боннер, Гойши** (Kinetics of complex isotopic exchange reactions. Abell D. F., Bonner N. A., Goishi W.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 658—660 (англ.)

Проинтегрированы кинетич. ур-ния р-ций 1) $a \rightleftarrows b$; 2) $b \rightleftarrows c$ и 3) $a \rightleftarrows c$ для изотопного обмена. Отмечается, что для такого тройного обмена зависимость конц-ий от времени близка к экспоненциальной, так что линейная зависимость логарифма конц-ии от времени не может служить доказательством механизма простого двойного обмена. Е. Никитин

20653. **Вычисление экспериментальных изотопных эффектов для необратимых реакций псевдопервого порядка. Дун Ин-бэ, Янкунч** (Calculation of experimental isotope effects for pseudo first-order irreversible reactions. Tong Ving-peh, James,

Yankwich Peter E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 5, 540—543 (англ.)

Выведены 4 точных ур-ния для вычисления изотопных эффектов необратимых р-ций псевдопервого порядка в зависимости от изотопного отношения в исходных в-вах и продуктах р-ции в моменты $t = 0$ и $t > 0$ и от координат р-ции. В. Любимов

20654. **Определение отношения констант скоростей в последовательно-параллельных реакциях второго порядка. Мак-Миллан** (Determination of the rate constant ratio in competitive consecutive second-order reactions. McMillan W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4838—4839 (англ.)

Для последовательности р-ций $A + B \rightarrow C + E$, $A + C \rightarrow D + F$ (константы скорости k_1, k_2) выведено соотношение $k_2/k_1 \ln\beta = \ln[\beta + (1 - k_2/k_1)\gamma]$, где $\beta = [B]/[B]_0$, $\gamma = [C]/[C]_0$. Д. Кнорре

20655. **О причинах самоторможения медленно развивающихся цепных реакций. Денисов Е. Т.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1481—1491 (рез. англ.)

Выведены кинетич. ур-ния для цепной р-ции, в которой радикал R_0, ведущий цепь (в работе под R_0 подразумевается радикал RO_2, ведущий цепной процесс окисления), наряду с продолжением цепи может реагировать с промежуточным продуктом P, давая радикал R_1, отличающийся по своей активности от радикала R_0. Среднее значение константы скорости для р-ции радикалов с исходным в-вом (углеводородом RH) приобретает вид: $k = k_0\{1 - \gamma\beta[P]/(1 + \beta[P])\}$, где k_0, k_1 — константы скорости р-ций R_0 и R_1 с RH, $\beta = k^P/k_1[RH]$, k^P — константа скорости р-ции R_1 с P, $\gamma = (k_0 - k_1)/k_0$. Это соотношение применено для случаев цепной неразветвленной р-ции (ЦНР) и р-ции с вырожденным разветвлением (РВР) и линейным или квадратичным обрывом цепей. Показано, что если накопление продукта P приводит к замене менее активных радикалов на более активные, то ЦНР может идти по кинетич. закону РВР. Наоборот, при замене более активных радикалов на менее активные РВР может идти по закону ЦНР. Показано, что в зависимости от природы окисляющегося углеводорода, добавка в р-цию одного и того же в-ва может действовать, как ингибитор и как инициатор процесса. Заменой активных радикалов на малоактивные автор объясняет наблюдаемое в ряде случаев самоторможение цепных р-ций. Д. Кнорре

20656. **Изотопный эффект дейтерия при реакции водорода с йодом. Маги** (The deuterium isotope effect on the rate of reaction of hydrogen and iodine. Magee Ellington M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5375—5379 (англ.)

Путем масс-спектрометрич. определений отношения конц-ии H_2/H^0D в исходной смеси и в продуктах р-ции измерено отношение констант скоростей (k) процессов $H_2 + J_2$ (1) и $HD + J_2$ (2). При 405° $k_1/k_2 = 1{,}548$. Описана методика, позволяющая определять k_1/k_2 с точностью 1—2%. Величина k_1/k_2, рассчитанная автором из ур-ния Бигляйзена (Bigeleisen J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 675), равна 1,42, а из ур-ния Даниэльса (Daniels F., Chemical Kinetics, N. Y., 1938, 248) 1,87. Г. Королев

20657. **К изучению равновесных реакций. Монтарналь, Баласяну** (Contribution à l'étude des réactions équilibrées. Montarnal Roger, Balaceanu Jean-Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 26, 3150—3153 (франц.)

Кинетика каталитич. р-ции $D_2 + H_2O \rightleftarrows H_2 + D_2O$ при 20° изучалась в газовой фазе в присутствии избытка жидкой фазы состава 78% D_2O, 22% H_2O, что обеспечивало отношение $H/D = 1$ при достижении равновесия. За ходом р-ции наблюдали путем измерения конц-ии D_2 в водороде методом теплопроводности. Константа скорости прямой р-ции $5{,}8 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$ (конц-ия H_2O входит в константу). Кинетич. кривые для случаев $[D_2]_0 = 0\%$ и $[D_2]_0 = 100\%$ симметричны. Д. Кнорре

20658. **Разложение окиси азота в высокочастотном разряде. Заболоцкий Т. В.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1733—1740

Изучено разложение NO (в чистом виде и в смесях с воздухом, N_2 или O_2) в ВЧ-разряде при $2{,}5 \cdot 10^6$ — $15 \cdot 10^6$ периодов в 1 сек. и при атмосферном давлении. В смесях с воздухом, N_2 или O_2 разложению подвергается непостоянный состав окислов $NO - NO_2$; степень разложения (β)NO почти не зависит от начальной конц-ии газа и значительно уменьшается с увеличением скорости газового потока (v) и межэлектродного расстояния (l). При разложении чистой NO β падает с ростом v и увеличивается с возрастанием l, причем это увеличение наблюдается до тех пор, пока β не достигнет 90%; затем β более не зависит от l. Разложение NO следует порядку 1,8. Разложение NO в ВЧ-разряде, по мнению автора, является результатом электронного соударения. Г. Королев

20659. **Масс-спектрометрия свободных радикалов.** XI. **Сенсибилизированное ртутью фоторазложение олефинов $C_2 - C_4$. Лоссинг, Марсден, Фармер.** XII. **Первичная стадия сенсибилизированного ртутью фотораспада ацетона и ацетальдегида. Лоссинг** (Free radicals by mass spectrometry. XI. The mercury photosensitized decomposition of $C_2 - C_4$ olefins. Lossing F. P., Marsden D. G. H., Farmer J. B. XII. Primary steps in the mercury photosensitized decompositions of acetone and acetaldehyde. Lossing F. P.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 701—715; 1957, **35**, № 4, 305—314 (англ.)

XI. Сенсибилизированное ртутью фоторазложение олефинов C_2—C_4 проводилось в кварцевом сосуде, соединенном с масс-спектрометром (Lossing F. P., Tickner A. W., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 907; РЖХим, 1954, 12503). Измерения проводились в струе He (7,8 *мм* рт. ст.) при 60°. Давление олефина составляло несколько μ рт. ст. Облучение производилось светом 2537 Å от ртутно-кварцевой лампы спец. конструкции. Радикалы определялись при помощи электронов низкой энергии (Eltenton G. C., J. Chem. Phys., 1947, **15**, 455). Находились также продукты димеризации радикалов. Первичный распад C_2H_4 идет мономолекулярно с образованием H_2 и C_2H_2. При распаде C_3H_6 образуются большие кол-ва радикалов C_3H_5 по р-ции $C_3H_6 + Hg(^3P_1) \rightarrow \dot{C}_3H_5 + \dot{H} + Hg(^1S_0)$. При распаде 1-бутена образуются радикалы CH_3, $\dot{C}_3H_5$ и в меньшем кол-ве $\dot{C}_4H_7$. Сделан вывод, что разрыв идет в основном по связи C—C, но также имеет место и разрыв по связи C—H. При распаде изобутилена и 2-бутена образуются радикалы $\dot{C}_4H_7$ и разрыв идет в основном по связи C—H. Образование вторичных продуктов авторы объясняют имеющими большое сечение р-циями радикалов C_3H_5 и C_4H_7 с возбужденными атомами Hg. Г. Лавровская

XII. Фотораспад производился в кварцевой трубке в потоке He при давл. 10 *мм* рт. ст., насыщ. парами Hg при 55°. Ацетон или ацетальдегид добавлялись в этот поток при давлении, меньшем 10 μ рт. ст. Снаружи реактор окружен цилиндрич. Hg-лампой и водяной рубашкой. Между реактором и лампой расположен подвижной экран, с помощью которого можно менять длину облучаемой зоны, т. е. время контакта (0,34—1,22 мсек.). Продукты распада попадают в ионный источник масс-спектрометра через стеклянную диафрагму. Радикалы обнаруживались методом низкой энергии электронов, колич. измерения конц-ий производились при энергии электронов 50 *эв*. Состав про-

дуктов распада определялся сравнением масс-спектров при облучении реактора и без облучения. При распаде ацетона обнаружены CH_3, следы CH_3CO и $(CH_3CO)_2$, CO, $CH_2{=}CO$, H_2 и следы CH_4. Предполагается, что в первичной стадии образуются радикалы CH_3 и CH_3CO. Радикалы CH_3CO не только распадаются немедленно, как при обычном фотолизе, но часть их (25%) реагирует с атомами Hg*, образуя $CH_2{=}CO$ и H, не обнаруженные при обычном фотолизе. Обсуждаются возможные вторичные р-ции. При распаде ацетальдегида обнаружены радикалы CH_3, CHO и стабильные продукты CO, CH_4, C_2H_6, H_2. Первичные продукты CH_3 и CHO вступают в р-цию $CH_3 + CHO \rightarrow CH_4 + CO$, причем скорость этой р-ции сравнима со скоростью р-ции рекомбинации CH_3. Часть X см. РЖХим, 1957, 21955. В. Скурат

20660. Присоединение этильных радикалов к этилену. Пиндер, Ле-Рой (Addition of ethyl radicals to ethylene. Pinder J. A., Le Roy D. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 588—594 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 3480), изучалось присоединение радикалов C_2H_5 к этилену при 58—128° с образованием C_4H_9. Скорость р-ции определялась по скорости накопления гексана, получающегося при рекомбинации радикалов C_4H_9 и C_2H_5. Анализы проводились методами низкотемпературной разгонки и жидкостной разделительной хроматографии. Найдено, что фракция C_4 состоит только из *н*-бутана, а фракция C_6 — из *н*-гексана; другие олефины и нечетные парафины не образуются. Для учета распределения конц-ии радикалов по реактору был определен коэф. поглощения паров ртути для λ 2537 А. С учетом этой поправки определено отношение констант скоростей р-ций $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ (3) и $C_2H_5 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_9$ (5) (нумерация авторов) и найдены соотношения величин энергии активации $E_5 - {}^1\!/_2E_3 = 5{,}5$ и стерич. множителей $P_5/P_3^{1/2} = 5 \cdot 10^{-5}$. Г. Лавровская

20661. Механизм и изотопный эффект первичного акта термического распада хлороформа. Шилов А. Е., Сабирова Р. Д., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 1058—1061

Распад $CHCl_3$ при 485—660° идет с одинаковой скоростью в струе толуола и без газа-носителя кинетически по 1-му порядку. Константа скорости $k = 2{,}63 \cdot 10^{11} \exp(-47\,000/RT)$ сек$^{-1}$. Распад $CDCl_3$ при 574° протекает в 1,65 раза медленнее, чем распад $CHCl_3$. При распаде $CDCl_3$ в избытке толуола образуются заметные кол-ва DCl (~35% в смеси DCl и HCl), причем отношение [DCl]:[HCl] не зависит от отношения $CDCl_3 \cdot C_6H_5CH_3$ и времени контакта. Авторы считают, что эти данные указывают на бирадикальный механизм распада $CHCl_3 \rightarrow CCl_2 + HCl$, причем образование HCl при р-ции $CDCl_3$ в толуоле объясняется вторичными р-циями CCl_2. Авторы отмечают, что радикальный или радикально-цепной механизм распада $CHCl_3$, предложенный ранее (РЖХим, 1956, 46794), противоречит эксперим. данным. А. Шилов

20662. Термическая *цис-транс*-изомеризация дихлорэтилена не является исключительной реакцией. Рабинович, Хулатт (Thermal cis-trans isomerization of dichloroethylene: an unexceptional reaction. Rabinovich B. S., Hulatt M. J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 592—593 (англ.)

Скорость изомеризации *транс*-дихлорэтилена в *цис*-изомер после продолжительной обработки сосуда значительно меньше, чем найдено в прежних работах (Jones J. L., Taylor R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 3480; Tamamushi, Akiyama Ishii, Z. Elektrochem., 1941, 47, 340). В работах предыдущих авторов значения констант не соответствовали гомогенному элементарному акту. А. Шилов

20663. К вопросу о вырожденном разветвлении. II. Роль формальдегида при окислении метана. Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 851—864 (рез. англ.)

В статических и струевых условиях при 423—700°, давлениях реакционной смеси 220—760 *мм* рт. ст. и временах контакта 0,02 сек.— 2 часа проводилось каталитич. (добавка 0,1% NO_2) и термич. окисление CH_4 в кварцевых реакционных сосудах. Образующийся в ходе р-ции CH_2O анализировался гидроксиламиновым методом и полярографически, CH_3OH — путем окисления хромовой смесью до CO_2. Четырьмя независимыми методами (по накоплению CO, по расходованию CH_4, манометрически и по тепловыделению) обнаружено, что после некоторого времени (τ) окисление теряет автокаталитич. характер и протекает с постоянной скоростью *w*, причем τ совпадает с постоянной скоростью *w*, причем τ совпадает с моментом установления стационарной конц-ии CH_2O (*c*) в реакционной системе. Добавки CH_2O не влияют на *w* и на *c* и сильно сокращают τ; добавки $CH_2O \geqslant c$ полностью снимают τ. Эксперим. кинетич. кривые окисления CH_4 и накопления CH_2O хорошо согласуются с ур-ниями теории вырожденного разветвления (ВР) (Часть I, РЖХим, 1958, 17055), если считать CH_2O единственным продуктом, ответственным за ВР. Добавки CH_3OH несколько сокращают τ, но полного снятия τ не происходит даже в присутствии добавок, в десятки раз превышающих стационарную конц-ию CH_3OH. По мнению авторов, CH_3OH не оказывает заметного влияния на ВР; единственным продуктом, ответственным за ВР, считается CH_2O. Сокращающее действие больших добавок CH_3OH на τ авторы относят на счет дополнительного образования CH_2O из CH_3OH. Часть I см. РЖХим, 1958, 17069. Г. Королев

20664. Теория механизмов реакций. II. Практический расчет некоторых реакций замещения в ароматическом ряду; сравнение с опытом. Додель, Шальве (Théorie du mécanisme des réactions. II. Calcul pratique de la vitesse de quelques réactions de substitution et chimie aromatique: comparaison avec l'expérience. Daudel Raymond, Chalvet Odilon), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, 53, № 11-12, 943—950 (франц.)

Отмечено, что lg метильного сродства (РЖХим, 1957, 22394) линейно зависит от индекса свободной валентности. Переходное состояние для р-ций замещения анионом йода атома хлора в хлорметильных производных ароматич. углеводородов (РЖХим, 1956, 71571) рассматривается как система с сверхсопряжением. lg константы скорости линейно зависит от вычисленной энергии методом МО в простейшем приближении. Аналогичным образом рассмотрена р-ция электрофильного замещения в ароматич. углеводородах и полученные результаты сопоставлены с методом Вэленда (Wheland G. W., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 900). Часть I см. РЖХим, 1957, 14741. Х. Багдасарьян

20665. Исправление к статье: Лефлер «Энтропийные условия для соотношения Гаммета» (Errata. Leffler John E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 981 (англ.)

К РЖХим, 1956, 50206

20666. Возникновение радикала $HO_2^{\bullet}$ при распаде перекиси водорода, катализированном ионами металлов. Коппингер (Detection of HO_2 radical in metal ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Coppinger Galvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2758—2759 (англ.)

Возникновение радикала HO_2 было показано опытами с добавками 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (I). Из I в присутствии H_2O_2 и ионов металлов в среде

трет-бутилового спирта получен 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-гидроперокси-2,5-циклогексадиенон (**II**). Соединение **II** является результатом взаимодействия **I** с промежуточным продуктом катализированного распада H_2O_2, так как оно не получается из **I** и H_2O_2 в отсутствие ионов металлов и из ионов металлов и **I** в отсутствие H_2O_2. При изучении системы **I, II** и Co^{2+} в среде *трет*-бутилового спирта выделены и идентифицированы 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-окси-2,5-циклогексадиенон (**III**), 1,2-*бис*-3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенилэтан (**IV**) и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилстильбен-4,4-хинон (**V**). По мнению авторов, это означает, что при р-ции **II** с Co^{2+} получаются радикалы $RO\cdot$ и RO_2'. Радикал $RO\cdot$ переходит в **III** с одновременным образованием бензильного радикала, из **I**, который, димеризуясь, дает **IV**. При взаимодействии **IV** с RO образуется **V**.

Л. Вартанян

20667. **Кинетика диспропорционирования четырехвалентного ниобия в солянокислых растворах. Коцци, Виварелли, Ди-Стефано** (Die Kinetik der Disproportionierung des vierwertigen Niobs in salzsaurer Lösung. Cozzi D., Vivarelli S., Di Stefano M.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 7, 849—851 (нем.)

При 14—25° полярографически изучено диспропорционирование $2Nb(4+) \rightarrow Nb(3+) + Nb(5+)$ в р-рах HCl. Р-ция следует 2-му порядку. Константа скорости k при 11,9 M HCl равна $k = 10^{20\ 6}\exp[-26\,700/RT]$ *л/моль мин*. При увеличении [HCl] от 11,10 до 12,66 M k при 20° уменьшается от 10,50 до 1,20 *л/моль мин*. Найдены оптимальные условия ([HCl] > 13 M, 0°) получения р-ров Nb(4+), свободных от Nb(3+), путем электровосстановления р-ров Nb(5+) на Hg-катоде.

Г. Королев

20668. **О механизме авторазложения гипохлорита до хлората. Абель** (Zum Mechanismus des Selbstzerfalls von Hypochlorit zu Chlorat. Abel E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 852 (нем.)

Предложен механизм р-ции $3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$ (1), включающий промежуточное образование Cl_2O, рассматриваемого как $Cl + ClO^-$. Лимитирующей стадией является взаимодействие $Cl + ClO^-$ с ClO^-, что приводит к следующему выражению для скорости (1): $d[ClO_3^-]/dt = k[HClO]^2[ClO^-]$.

Г. Королев

20669. **Константы равновесия для изотопного обмена серы между SO_2 и H_2SO_4. Данфорд, Гаррисон, Тод** (Equilibrium constants for the sulphur isotope exchange between SO_2 and H_2SO_4. Dunford H. B., Harrison A. G., Thode H. G.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 817—820 (англ.)

Константа равновесия р-ции $S^{34}O_2 + H_2S^{32}O_4 \rightleftarrows S^{32}O_2 + H_2S^{34}O_4$ изучалась с применением SO_2 и H_2SO_4 с известным соотношением S^{32}/S^{34} путем масс-спектроскопич. определения изотопного состава SO_2 по ходу р-ции. Константы равновесия, рассчитанные методами статистич. физики при 200, 300 и 400°, равны соответственно 1,0176; 1,0118 и 1,0088. Вычисленные на основе этих величин факторы обогащения удовлетворительно совпадают с найденными экспериментально.

Д. Кнорре

20670. **Кинетика гидролиза некоторых комплексных соединений двухвалентной платины. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2360—2367

Методом потенциометрич. титрования при 25° изучена кинетика гидролиза $K_2[PtCl_4]$ (**I**), $K[PtNH_3Cl_3]$ (**II**), $[Pt(NH)_3Cl]Cl$ (**III**) в 0,05—0,25 н. р-рах КОН. Гидролиз следует нулевому порядку по КОН и первому — по комплексным соединениям. Константы скоростей гидролиза равны в сек$^{-1}$: для **I** $0{,}39 \cdot 10^{-4}$, **II** $0{,}60 \cdot 10^{-4}$ и **III** $0{,}224 \cdot 10^{-4}$. Для исходной конц-ии **II**, равной 0,1 *моль/л*, начиная с времен превращения **50—60 мин.**, наблюдается резкое увеличение свободной КОН, вступающей в р-цию, что сопровождается выпадением из р-ра темно-зеленого осадка, содержащего, как показывают данные анализов, 1 атом Pt на 0,4 атома Cl. Предполагается, что гидролиз **I — III** идет в 2 стадии: 1-я (медленная) — внедрение молекулы воды во внутреннюю сферу комплекса и 2-я (быстрая) — отщепление протона от внедрившейся молекулы H_2O. Меньшая скорость гидролиза (следовательно, и гидратации) в случае **I**, по сравнению с **II**, указывает на то, что внедрение одной молекулы NH_3 в ион $[PtCl_4]^{2-}$ увеличивает подвижность атомов Cl, находящихся в *цис*-положении к молекуле NH_3; это увеличение подвижности проявляется как по отношению к внедрению в комплекс молекулы NH_3, так и H_2O.

Г. Королев

20671. **Дигалоидопроизводные как промежуточные соединения при щелочном гидролизе галоформов. VI. Относительные скорости образования карбанионов из галоформов. Хайн, Берск, Хайн, Лангфорд** (Carbon dihalides as intermediates in the basic hydrolysis of haloforms. VI. The relative rates of formation of carbanions by haloforms. Hine Jack, Burske Norbert W., Hine Mildred, Langford Paul B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1406—1412 (англ.)

Изучался дейтерообмен галоформов CDX_3 с H_2O в гомог. водн. р-ре, содержащем в качестве катализатора буферную смесь NH_3 с NH_4ClO_4. Степень обмена определялась путем анализа ИК-спектров галоформов. По скоростям обмена соединения располагаются в ряд: $CDJ_3 \sim CDBr_3 > CDBr_2Cl > CDBrCl_2 > CDCl_2J > CDBr_2F > CDCl_3 > CDBrClF > CDCl_2F$, показывающий, что эффект замещающего атома галоида соответствует ряду $J \sim Br > Cl > F$. Влияние атома галоида уменьшается по мере возрастания реакционной способности галоформа. Направление изменения в скоростях связано с изменением в $\Delta H^{\neq}$, но одновременно: $\Delta H^{\neq} = \Delta H_0 + \beta\Delta S^{\neq}$ ($\Delta H_0 = 0{,}75$ *ккал/моль*; $\beta = 1340°$ K). Исходя из механизма $CDX_3 + OH^-(NH_3) \rightleftarrows CX_3^- + HOD(NH_3D^+)$, авторы связывают найденные зависимости с легкостью образования соответствующих карбанионов. Часть V см. РЖХим, 1957, 37184.

А. Шилов

20672. **Роль концентрации кислоты при окислении с помощью хромата. Пунгор, Тромплер** (Die rolle der Säurenkonzentration bei oxydationen mittels Chromats. Pungor E., Trompler J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 2, 123-132 (нем.; рез. англ.)

Р-ция окисления HCO_2Na с помощью $K_2Cr_2O_7$ в присутствии разных конц-ий H_2SO_4, исследованная спектрофотометрически, следует 1-му порядку относительно конц-ий HCO_2H и Cr(6+). При увеличении конц-ии H_2SO_4 от 40 до 60% скорость р-ции резко возрастает, но в 90%-ной H_2SO_4 меньше, чем в 60%-ной. Максимум скорости окисления CH_3OH достигается в 73%-ной H_2SO_4. Авторы считают, что при увеличении конц-ии H_2SO_4 происходит ступенчатая полимеризация хромовой к-ты. Окисление органич. в-в $K_2Cr_2O_7$ с участием двух электронов происходит с заметной скоростью при конц-иях H_2SO_4, благоприятствующих образованию Cr(4+) в качестве промежуточного в-ва. Стабильность соединения Cr(4+) уменьшается в 90%-ной H_2SO_4. Скорость диспропорционирования Cr(4+) в Cr(6+) и Cr(3+) является р-цией 1-го порядка относительно Cr(4+) и уменьшается с ростом конц-ии H_2SO_4 от 73 до 83%. Коэф. поглощения Cr(4+) в 73—80%-ной H_2SO_4 составляет 502—505 при 440 *мμ*.

А. Р.

20673. **Окисление этилового спирта перхлоратом церия. Ардон** (Oxidation of ethanol by ceric perchlorate. Ardon Michael), J. Chem. Soc., 1957, Apr. 1811—1815 (англ.)

С помощью спектрофотометрич. метода показано, что окисление C_2H_5OH до CH_3CHO ионами Ce^{4+} происходит через образование промежуточного комплекса $Ce^{4+} + C_2H_5OH \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}$ комплекс $\xrightarrow{k_3}$ продукты. Распад комплекса происходит по 1-му порядку и является стадией, определяющей общую скорость окисления. Константа равновесия комплекса $K = \frac{k_2}{k_1} = 4{,}3 \pm 0{,}4$ *л/моль*; $k_3 = 0{,}4 \pm 0{,}04$ мин.$^{-1}$. Ионы Ce^{4+} в хлодной к-те могут существовать в виде частиц Ce^{4+}, $CeOH^{3+}$ и димерных частиц $(Ce-O-Ce)^{6+}$. Изучение влияния pH показало, что в образовании комплекса принимают участие только ионы Ce^{4+}. Высшие комплексы, такие как $Ce(EtOH)_2^{4+}$ и $Ce(EtOH)_3^{4+}$, в заметных кол-вах не обнаружены. С. Поляк

20674. **Каталитическое галогенирование в концентрированных средах. I. Катализированное йодом хлорирование уксусного ангидрида. Ван-Лой, Юнгерс** (L'halogénation catalytique en milieu concentré. I. La chloration de l'anhydride acétique catalysée par l'iode. Van Looy H., Jungers J. C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 922—927 (франц.)

Изучено катализированное J_2 хлорирование уксусного ангидрида (I). В начальном периоде р-ции образуется HCl, который немедленно реагирует с I, давая CH_3COOH и CH_3COCl. Скорость р-ции равна $4 \cdot 10^{11}$ $[J_2]$ $(15\,000/RT)$ *моль/л мин.* Р-рители CCl_4 и CH_3COOH тормозят р-цию, CH_3COCl ее ускоряет. Продукт р-ции CH_3COOH оказывает тормозящее действие. J_2 взаимодействует с Cl_2 с образованием JCl, который с I образует комплекс, быстро реагирующий с Cl_2 с получением продуктов р-ции. Помимо J_2 такое же каталитич. действие оказывают $FeCl_3$ и $SnCl_4$. С. Поляк

20675. **Кинетика и механизм йодирования ароматических аминосульфокислот в водных растворах. Куракин А. Н., Шилов Е. А.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 1, 31—53

Кинетика темновой р-ции йодирования Na-солей аминосульфокислот: диметилметанилата (I), диметилсульфанилата (II), диэтилметанилата (III) и соли N-этил-N-фенилбензиламин-пара-сульфокислоты (IV) изучалась в водн. р-рах при 15—35°. Свободные к-ты не подвергаются йодированию. Получены кинетич. ур-ния для I, II, III и IV. Добавки NaCl незначительно ускоряют р-цию. По скоростям йодирования получен ряд: IV (30) > I (1) > III (0,7) > II (0,14) (в скобках — относительные скорости в близких условиях). Энергии активации в *ккал/моль* для I без HPO_4^{2-} 25,2; для I с HPO_4^{2-} 27,2; для II 25,7; для IV 15,5. Из зависимости скорости от конц. J^- авторы делают вывод, что агентами йодирования являются J_2 и J^+ или их комплексы с аминосульфокислотами. HOJ и, по-видимому, $J^{\cdot}$ не участвуют в изученных р-циях. Анион аминосульфокислоты и HPO_4^{2-} являются протон-акцепторами или участвуют в образовании йодирующего агента. А. Шилов

20676. **Кинетика реакций замещения, включающих металлические комплексы этилендиаминтетрауксусной кислоты. II. Бриль, Бриль, Крумхольц** (The kinetics of displacement reactions involving metal complexes of ethylenediaminetetraacetic acid. II. Bril K., Bril S., Krumholz P.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 2, 251—252 (англ.)

Р-ция обмена $M_1^{2+} + M_2Y^{2-} \rightarrow M_2^{2+} + M_1Y^{2-}$ (Y — ион этилендиаминтетраацетата, M_1 — Pb, Cu; M_2 — Zn, Cd) изучалась при 25° и ионной силе, равной 1, в р-рах ацетатного буфера. Начальная скорость р-ции описывается ур-нием: $-d[M_1]/dt = K_a [M_2Y][M_1][H^+]/\{K_b[M_2] + K_c[M_1]\}$. Часть I см. РЖХим, 1956, 22227. В. Пикаева

20677. **Мутаротация и ионизация D-глюкозы в щелочном растворе. II. Лос, Симпсон** (The mutarotation and ionization of d-glucose in alkaline solution. II. Los J. M., Simpson L. B.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 3, 267—285 (англ.)

Уточнены измерения скорости мутаротации α-D-глюкозы в равновесную смесь α- и β-изомеров в незабуференных щел. р-рах (часть 1, РЖХим, 1956, 46410). Полученные результаты объясняются на основе следующих предположений. Мутаротация D-глюкозы в щел. р-ре является р-цией 1-го порядка по отношению к конц-ии глюкозы, специфическая константа скорости дается выражением $k = k_{H_2O} + k_{\alpha}[\alpha G^-] + k_{\beta}[\beta G^-] + k_{OH}[OH^-]$ ($[\alpha G^-]$ и $[\beta G^-]$ — конц-ии ионов α- и β-глюкозы). Каталитич. константы k_α и k_β связаны между собой ур-нием $k_\alpha/k_\beta = (k_\alpha/k_\beta)^{0,4}$, выведенным из соотношения Бренстеда (k_α и k_β — константы гидролиза). Получены новые значения для каталитич. констант гидроксильных ионов, ионов α- и β-глюкозата и для констант гидролиза и ионизации α- и β-D-глюкозы. Бо́льшая кислотность β-D-глюкозы по сравнению с α-формой объясняется значительным различием в изменении энтропии при ионизации двух изомеров. В. П.

20678. **Кинетика образования спирта и алкилкислоты при реакции пропилена с водной серной кислотой. Энтелис С. Г., Петракович В. Е., Коровина Г. В., Чирков Н. М.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 848—851

Манометрически и аналитически изучалась истинная кинетика брутто-поглощения C_3H_6 в 67%-ной H_2SO_4 и накопления продуктов р-ции *изо*-C_3H_7OH (I) и *изо*-$C_3H_7SO_4H$ (II) при 50—90° и начальном давлении C_3H_6 ~300 *мм* рт. ст. Для устранения диффузионных помех C_3H_6 в виде мельчайших пузырьков подавался в реактор с H_2SO_4 с помощью циркуляционного насоса через пористую стеклянную пластинку. Скорость р-ции пропорциональна кол-ву взятой в р-цию к-ты. При 40—75° уд. скорости брутто-поглощения, отнесенные к 1 *г* к-ты и 1 *л* газового объема, менялись от $3{,}32 \cdot 10^4$ до $11{,}0 \cdot 10^4$ мин$^{-1}$. Начальная скорость образования I в 4 раза больше, чем скорость образования II. Из анализа кинетич. кривых авторы делают вывод, что основная часть спирта образуется не в результате омыления II, а параллельно с алкилкислотой при р-ции C_3H_6 с водой. С. Энтелис

20679. **Водородная связь в реакциях радикалов. Некоторые замечания о радикалах CF_3. Шварц, Смид** (Hydrogen bonding in radical reactions. Some remarks on CF_3 radicals. Szwarc M., Smid J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 421—422 (англ.)

Распад перекиси пропионила (I) в CH_3COOH и CF_3COOH не приводит к образованию CH_4 и CF_3H. Это означает, что радикалы C_2H_5, образовавшиеся из I, не могут оторвать H из карбоксильной группы к-ты. Распад перекиси бензоила (II) в уксусной и пропионовой к-тах приводит к образованию соответственно CH_4 и C_2H_6 в кол-вах, указывающих, что 3—7% радикалов вступают в р-цию $R + R_1COOH \rightarrow RH + R_1COO$. При распаде II в смеси CF_3COOH с изооктаном образуется CF_3H в кол-вах до 70% от CO_2. Авторы объясняют это тем, что при распаде II образуются устойчивые по сравнению с $CH_3COO\cdot$ радикалы $C_2H_5COO\cdot$, способные образовывать водородную связь с CF_3COOH, что приводит к облегчению обрыва $H\cdot$ из карбоксильной группы. Образовавшиеся при распаде $CF_3COO\cdot$ радикалы $CF_3\cdot$ реагируют с изооктаном с отрывом H. А. Шилов

20680. **Исследование механизма радикальных реакций. IV. Механизм образования дифенилов при распаде перекисей бензоила и 4-нитробензоила в бензоле и нитробензоле. Милютинская Р. И., Баг-**

дасарьян Х. С., Израилевич Е. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1019—1026 (рез. англ.)

При распаде перекиси бензоила при 75—100° в р-ре частично дейтерированного C_6H_6 (конц-ия перекиси 0,004—0,12 *M*) образующиеся дифенил (выход 15—20%) и смола содержат 45—50% Д от его содержания в C_6H_6. При распаде перекиси 4,4′-динитробензоила (I) в дейтеробензоле образующиеся 4-нитродифенил (выход 35%) и $4\text{-}NO_2C_6H_4COOH$ содержат соответственно ∼52 и ∼20% Д от его содержания в C_6H_6. Выход смолы ∼3%. Образования 4,4′-динитродифенила в заметных кол-вах не установлено. При распаде I в беспорядочно дейтерированном $C_6H_5NO_2$ образующиеся изомерная смесь динитродифенилов (выход 50%) и $4\text{-}NO_2C_6H_4COOH$ содержат соответственно 48 и 19,3% Д от его содержания в $C_6H_5NO_2$. Из полученных результатов авторы делают вывод: часто постулируемые р-ции, радикального отрыва водорода от ароматич. соединений $R_1C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_5\cdot + R_2C_6H_4$ и $R_1C_6H_4COO\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_4COOH + R_2C_6H_4\cdot$ в заметной степени не протекают. При взаимодействии радикала $R_1C_6H_4\cdot$ с ароматич. соединением происходит р-ция присоединения $R_1C_6H_4\cdot + R_2C_6H_5 \rightarrow R_1C_6H_4C_6H_5R_2\cdot$. К-та и дифенилы образуются при р-ции: $R_1C_6H_4COO\cdot + R_1C_6H_4C_6H_5R_2\cdot \rightarrow R_1C_6H_4COOH + R_1C_6H_4C_6H_4R_2$. Образование к-ты происходит без изотопного эффекта. Смола, возможно, образуется соединением радикалов $R_1C_6H_4C_6H_5R_2\cdot$. Часть III см. РЖХим, 1955, 1835. Р. Милютинская

20681. **Жидкофазное окисление *n*-метилэтилбензола воздухом. Кобаяси, Садаката, Акиёси** (*p*-メチルエチルベンゼンの液相空氣酸化. 小林黎人, 貞一方夫, 秋吉三郎), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 654—657 (японск.)

Оптимальная т-ра окисления *n*-метилэтилбензола равна 120—140°; скорость подачи воздуха 10—20 *л/час* на 10 *г* *n*-метилэтилбензола. Хорошими катализаторами р-ции являются Cr, Co и Ce-соли толуиловой к-ты, наиболее эффективна смесь солей Cr-Ce. Соли Ce предотвращают образование смол. *n*-Метилацетилфенол, образующийся в больших кол-вах, является продуктом окисления *n*-толуиловой к-ты. Авторы делают вывод, что в данных условиях реакционная способность радикала C_2H_5 в 5 раз больше, чем радикала CH_3. Ли Мен-Юн

20682. **Гидролиз этилацетата в растворах соляной кислоты, содержащих маннитол. Хусейн Садек, Абу Эламайем** (Hydrolysis of ethyl acetate in hydrochloric acid solutions containing mannitol. Husse in Sadek, Abu Elamayem M. S.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 785—788 (англ.)

Изучена кинетика гидролиза этилацетата в 0,05 н. HCl при 25—40° в присутствии 0—16% маннитола (I) (см. также РЖХим, 1956, 50241). Прибавление I снижает скорость и энтропийный фактор р-ции, но почти не влияет на энергию активации. Зависимость логарифма константы скорости от обратной величины диэлектрич. постоянной р-ра линейна с отрицательным наклоном прямой. Авторы считают, что между молекулами I и H_2O образуется водородная связь. Результаты согласуются с теорией Лейдлера (РЖХим, 1957, 399). А. Ревзин

20683. **Исследования образования и превращений сложных эфиров. XI. Замечания по поводу изменения скорости гидролиза моноалкилфосфорных кислот как функции pH. Шербюлье, Рабиновиц** (Recherches sur la formation et les transformations des esters. XI. Note sur la variation de la vitesse d'hydrolyse des acides monoalcoylphosphoriques en fonotion du pH. Cherbuliez Émile, Rabinowitz J.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 526—528 (франц.; рез. англ.)

Обнаружено наличие нового минимума в щел. области на кривой зависимости скорости гидролиза алкилфосфорных к-т от pH (в скобках величина pH) для амино-4-бутилфосфорной (13,7) амино-5-амилфосфорной (13,7) и $HO_3SCH_2CH_2OPO_3H_2$ (10,6). Часть X см. РЖХим, 1957, 71461. Д. Кнорре

20684. **Кинетика сольволиза ациловых эфиров салициловой кислоты. Гарретт** (The kinetics of solvolysis of acyl esters of salicyclic acid. Garrett Edward R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3401—3408 (англ.)

Кинетика гидролиза ацетил-(аспирин) (I), триметилацетил- (II), β-циклопентилпропионил- (III) и диэтилацетилсалициловой к-ты (IV) изучалась в широкой области pH при 25—60,3° спектрофотометрически. Р-ции для I и II проводились в 0,5%-ном спирт. р-ре, для III и IV — в 20%-ном спирт. р-ре. Определены константы диссоциации салициловой к-ты и изученных в-в в условиях опытов. В нейтр. (pH 4,5—8,5) и кислой среде величина энергии активации E увеличивается в ряду $I \approx III < II < IV$; в щел. среде $E = 11{,}3—12{,}5$ *ккал/моль*, энтропия активации изменяется в ряду $I > III \approx II > IV$. Автор предполагает, что в первой стадии, лимитирующей скорость р-ции, происходит внутримолекулярная перегруппировка аниона к-ты с замыканием цикла и последующим быстрым гидролизом циклич. промежуточного в-ва. Изучен также гидролиз I в нейтр. среде в р-рах C_2H_5OH и диоксана разной конц-ии. При увеличении конц-ии C_2H_5OH от нуля до 60 об.% константа скорости возрастает от 3,65 до 14,3 $сек.^{-1}$, в то время как в р-рах диоксана она остается примерно постоянной, т. е. изменение диэлектрич. константы р-ра не влияет на скорость р-ции. Автор предполагает, что в присутствии C_2H_5OH при гидролизе аниона I циклич. промежуточное в-во образуется стехиометрически в виде гидрата, который реагирует затем с молекулой C_2H_5OH; стадией, лимитирующей скорость р-ции, является дальнейшее превращение в продукты р-ции. А. Ревзин

20685. **Кинетика образования пептидной связи. Гидролиз и аминолиз карбобензилоксилейцилдибензилфосфата. I, II. Вен, Конингсбергер, Овербек** (Kinetics of the formation of the peptide bond. Hydrolysis and aminolysis of carbobenzyloxy-leucyl-dibenzylphosphate. I, II. Ven A. H. van de, Koningsberger V. V., Overbeek J. Th. G.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1957, B60, № 2, 103—111, 112—116 (англ.)

I. Изучена кинетика гидролиза и аминолиза глицином (I) карбобензилоксилейцилдибензилфосфата (II) в 70%-ном водн. этаноле в ацетатном буфере при 25 и 37°. За ходом р-ции наблюдали по убыли конц-ии II, определявшейся путем перевода II в гидроксамат (III) и спектрофотометрирования комплекса III с Fe^{3+}. Р-ция 1-го порядка по II, мономолекулярная константа скорости k растет с ростом (OH^-) и I. Наблюдаемую зависимость k от (OH^-) и I можно объяснить, полагая, что II присоединяет H_2O (константа скорости k_1), давая промежуточный комплекс, далее распадающийся на карбобензилоксилейцин (IV) и дибензилфосфат (гидролиз), либо реагирует с I (константа скорости k_7).

II. При избытке I выход IV составляет 80%, $k_1 = 4{,}2 \cdot 10^2 \exp(-9300/RT)$, $k_7 = 8 \cdot 10^8 \exp(-9000/RT)$ Сравнительная устойчивость II к гидролизу по сравнению с аминолизом позволяет допустить, что аналогичные производные нуклеиновых к-т также устойчивы к гидролизу и могут быть промежуточными соединениями при биосинтезе белка. Д. Кнорре

20686. **Полярографическое изучение кинетики эпоксидации эфиров ненасыщенных жирных кислот.** Риччути, Силберт, Порт (A polarographic investigation of the kinetics of epoxidation of unsaturated fatty acid esters. Ricciuti Constantine, Silbert Leonard S., Port William S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 3, 134—136

Изучена кинетика эпоксидации надлауриновой к-той (I) в бензольных р-рах винилаурата (II), метилолеата (III) и винилолеата (IV) при конц-ии реагирующих в-в $\sim 0{,}1$ *M*. Периодически отбиралась проба термостатированной реакционной смеси, которая полярографировалась после разведения в 25 раз 0,25 *M* р-ром ацетата NH_4 в лед. CH_3COOH и удаления O_2 продуванием N_2. Кинетич. расчеты основаны на уменьшении высоты волны I, полярографич. поведение которой изучено ранее (РЖХим, 1956, 43088). Установлено, что р-рители и образующиеся продукты не влияют на разложение I, так что уменьшение волны I полностью относится к р-ции I с олеифнами. При 25° константы скорости р-ции 2-го порядка равны (в 10^{-3} *лмоль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$): для II 12, III 232 и IV 270. Из опытов при разных т-рах для эпоксидации III и IV определены энергии активации 11,5 и 10,3 *ккал/моль* и предэкспоненты $5{,}53 \cdot 10^7$ и $8{,}61 \cdot 10^6$ *лмоль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$. С. Майрановский

20687. **Удерживание Co^{60} в витамине B_{12}.** Маддок, Пинту-Коэлью (The retention of cobalt-60 in vitamin B_{12}. Maddock A. G., Pinto Coelho F.), J. Chem. Soc., 1954, Dec. 4702—4704 (англ.)

20688. **Скорость распространения фронта авторазложения в парах гидразина в присутствии различных количеств паров воды.** Паннетье, Артулари (Célérité des ondes d'autodécomposition se propageant dans la vapeur d'hydrazine plus ou moins diluée de vapeur d'eau. Pannetier Guy, Hartoulari Rodolphe), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 26, 3155—3157 (франц.)

В пирексовых трубках диам. 12 *мм* и длиной 1100 *мм* при помощи электрич. искры инициировалось авторазложение смесей паров $N_2H_4 + H_2O$ различного состава. Скорость распространения фронта р-ции *w* измерялась путем фотографирования движущейся зоны свечения при помощи быстрорегистрирующей кинокамеры. При увеличении конц-ии N_2H_4 в смеси от 60 до 85% *w* увеличивается от 40 до 230 *см/сек*. При $[N_2H_4] > 85\%$ *w* возрастает быстрее: при $[N_2H_4] = 90\%$ $w = 350$ *см/сек*, а при $[N_2H_4] = 95\%$ происходит взрыв, сопровождающийся разрушением трубки. Г. Королев

20689. **Скорость распространения пропано-воздушных пламен, облучаемых при помощи радиоактивного Au-источника (10 000 *кюри*).** Черчилл, Уир, Гилер, Келли (Rate of propagation of propane—air flames irradiated with a 10,000-curie gold source. Churchill S. W., Weir Alexander, Jr, Gealer R. L., Kelley R. J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1419—1422 (англ.)

Методом фотографирования измерены скорости (*W*) распространения пропано-воздушных пламен, облучавшихся при помощи расположенного у сопла горелки радиоактивного источника в 10 000 *кюри* ($Au^{198} + Au^{199}$), приготовленного из 30 *г* Au-проволоки, активированной нейтронами. *W* в присутствии радиоизлучателя 10 380 *кюри* на $\sim 50\%$ выше, чем в отсутствие его; с уменьшением интенсивности облучения *W* падает. По мнению авторов, этот эффект обусловлен ионизирующим действием β^--излучения. Показано, что в результате дополнительного разогрева, вызываемого облучением, *W* может увеличиться в данных эксперим. условиях не более чем на 10%. Г. Королев

20690. **Эмиссионные спектры пропано-воздушных пламен, облучаемых при помощи радиоактивного Au-источника (1000 *кюри*).** Уир, Черчилл, Орнелла, Глукстейн (Emission spectra of propane—air flames irradiated with a 1000—curie gold source. Weir Alexander, Jr, Churchill S. W., Ornella L. F., Gluckstein M. E.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1423—1428 (англ.)

Измерены интенсивности спектральных полос, соответствующих радикалам C_2, CH и OH в пропано-воздушных пламенах, облучавшихся при помощи расположенного у сопла горелки радиоактивного источника в 1000 *кюри* ($Au^{198} + Au^{199}$), приготовленного из 30 *г* золотой проволоки путем активирования нейтронами. Оптич. эмиссия, обусловленная радикалами CH и C_2, увеличивается в присутствии радиоизлучателя. Этот эффект возрастает с увеличением давления и конц-ии пропана в горючей смеси. Спектральная интенсивность радикала OH практически не зависит от интенсивности радиоизлучателя. Авторы считают, что в пламени имеет место р-ция $C_2 + OH \rightarrow CH + CO$. Г. К.

20691. **Метод натриевого диффузионного пламени для быстрых реакций. Использование сферического источника.** Рид, Рабинович (Sodium diffusion flame method for fast reactions. The use of a spherical source. Reed John F., Rabinovitch B. S.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 988—989 (англ.)

В методе диффузионного Na-пламени для р-ции $CH_3Cl + Na$ использован сферич. источник паров Na: полая сфера диам. 1,43 *см* с 24 отверстиями диам. 0,046 *см*, равномерно распределенными по сфере. При таком симметричном источнике возможно строгое решение соответствующих кинетич. ур-ний. Константа скорости при 598° K равна $6{,}6 \cdot 10^{11}$ *см/моль сек*, вместо $1{,}6 \cdot 10^{11}$ *см/мол сек*, когда источником Na является сопло. Е. Никитин

20692. **Турбулентная диффузия и горение распыленного топлива в потоке.** Басевич В. Я., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1619—1627 (рез. англ.)

Теоретически исследуется влияние турбулентности на скорость горения капель и частично испаренного топлива, образующего с воздухом смесь негорючего состава. Вследствие большой частоты турбулентных колебаний и инерции капель практически все пульсации действуют на капли до диам. 10 μ. Однако турбулентность приводит к небольшому увеличению теплопередачи от зоны р-ции к капле и соответственно скорости горения. Предполагая диффузию паровой фазы негорючего состава в зону горения, авторы получили соотношение, связывающее скорость горения капли $G_{\text{Т}}^{\text{К}}$ и паровой фазы топлива $G_{\text{Т}}^{\text{П}}$: $G_{\text{Т}}^{\text{К}}/G_{\text{Т}}^{\text{П}} = \varkappa d - 1$, где $\varkappa$ — отношение скоростей диффузии кислорода и топлива, α — коэф. избытка воздуха испаренной части топлива. Практически наблюдаемые скорости горения распыленного топлива в потоке при частичном предварительном испарении могут быть объяснены свободным турбулентным переносом паров топлива к зонам р-ции. В. Басевич

20693. **Горение жидкой капли. IV. Ингибирование горения в системе топливо — окислитель.** Вуд, Уайз, Россер (Burning of a liquid droplet. IV. Combustion inhibition in a fuel-oxidizer system. Wood Bernard J., Wise Henry, Rosser Willis A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 807-808 (англ.)

Экспериментально определялись предельные конц-ии (ПК) ингибиторов, вызывающие гашение диффузионного пламени капли этилового спирта. Последняя моделировалась сферой из пористого алунда диам. 0,638 *мм*, помещенной в поток воздуха. Полученные значения ПК: для HBr 3,7%, CH_3Br 4,1%, CF_3Br 2,9%, причем массовая скорость горения при добавке ингибитора не меняется. Предполагается, что механизм

ингибирования состоит в обрыве реакционных цепей при горении. При добавке N_2 (ПК — 30,9% N_2 в воздухе) скорость горения уменьшается. Часть III см. РЖХим, 1958, 17100. В. Басевич

20694. **Дополнение к статье Россберга: «О первоначальных продуктах сжигания углеводородов при выгорании крекинг-кокса». Шмидт, Мосман** (Zum Primärprodukt der Kohlenstoffverbrennung beim Abbrand von cracking coke. Ein Beitrag zur Veröffentlichung M. Bossberg. Schmidt Paul F., Mossmann Ralph A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 3-4, 273—274 (нем.)

Отношение CO/CO_2 при выжигании крекинг-кокса в воздухе при 480—580° и атмосферном давлении почти точно отвечает температурной функции Артура (Arthur J. R., Trans Faraday Soc., 1951, **47**, 164), несмотря на то, что пары воды и большие поверхности катализируют горение CO. Авторы объясняют это ингибирующим действием углеводородов, содержащихся в коксе, на горение CO. Скорость горения CO увеличивается при повышении т-ры и давления, а также в присутствии окислов Fe и Ni на катализаторе $SiO_2 — Al_2O_3$. См. также РЖХим, 1957, 57100. В. Маркович

20695. **Термический распад карбоната двухвалентного марганца. Бергштейн, Винтера** (Die thermische Zersetzung von Mangancarbonat. Bergstein A., Vintera J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 884—895 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44309.

20696. **Некоторые различия химических свойств промежуточных продуктов обезвоживания гидрата окиси алюминия в α-Al_2O_3. Белянский, Сендзимир** (O pewnych różnicach w chemicznych własnościach pośrednich produktów przemiany odwodnionego wodorotlenku glinu w $\alpha = Al_2O_3$. Bielański Adam, Sedzimir Anna), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 995—998 (польск.; рез. англ.)

Исследована скорость растворения в NaOH и HCl образцов Al_2O_3, полученных прокаливанием $Al(OH)_3$ при т-рах 500—1300° в течение 15 мин.— 16 час. Кривая зависимости скорости растворения в NaOH от скорости растворения в HCl выражается 3 отрезками прямых с разными наклонами, отвечающими образцам, идентифицированным рентгенографически как δ-(отрезок 1), Θ- и $\varkappa$- (2) и α-Al_2O_3 (3). Полагая, что точки, расположенные на одном и том же прямом отрезке, соответствуют образцам, отличающимся только величинами уд. поверхностей, но не хим. свойствами, авторы делают вывод, что между формой δ и формами Θ и $\varkappa$, а также между последними и формой α должны существовать некоторые хим. различия. H. Wróblowa

20697. **Проверка с помощью дифференциального термического анализа предположения, о том, что реакция протекает по первому порядку. Сьюэлл** (The consequences for differential thermal analysis of assuming a reaction to be first-order. Sewell E. C.), Clay Minerals Bull., 1955, 2, № 13, 233—241 (англ.)

С помощью дифференциального термич. анализа показано, что полученные ранее (Murray P., White J., Trans. Brit. Ceram. Soc., 1949, 48, 187—206) данные о первом порядке р-ций дегидратации глин, а также зависимости их констант скорости от т-ры имеют приближенный характер. А. Ш.

20698. **Скорость и энергия активации разложения известняка. Биджават** (Rates and activation energy for the decomposition of limestone. Bijawat H. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 11, 331—332 (англ.)

Используя эксперим. данные (Azbe V. J., Rock Products, 1942, 45, 2), автор предлагает полуэмпирич. ур-ние для расчета скорости перемещения границы разложения известняка при заданной т-ре. Вычислены значения энергии активации (в *ккал/моль*) процесса разложения при т-рах > 890° (18,1) и при т-рах < 890° (47,5). Г. Леви

20699. **Образование зародышей в атмосфере кислорода при давлениях от 10^{-5} до 10^{-7} *мм* рт. ст. и 850°. Мак-Миллан, Гулбрансен** (Formation de germes dans des atmospheres d'oxygène sous des pressions de 10^{-5} a 10^{-7} mm de Hg a 850° C. McMillan W. R., Gulbransen Earl A.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 7-8, 643—657; Discuss. 657—659 (франц.)

В спец. вакуумной печи при 850° и давл. 10^{-5}—10^{-7} *мм* рт. ст. в атмосфере воздуха или O_2 исследовано окисление двух образцов чистого Fe армко и пурон; последнее отличается от первого более низким содержанием металлич. примесей и C. Поверхность образцов предварительно подвергалась механич. или электролитич. полировке. Микроскопич. и электронографич. исследование показало, что уже при давл. 10^{-7} *мм* рт. ст. на поверхности образцов образуется тонкая пленка окисла, хотя поверхность металла остается блестящей. Кроме того, образуется и некоторое кол-во кристалликов окисла со средними размерами 0,1—1 μ. Кристаллики в отличие от образующихся при давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. имеют беспорядочную ориентацию. C, содержащийся в образце, реагирует с образующимся поверхностным окислом, лимитируя тем самым дальнейшее окисление. В. Вассерберг

20700. **Изучение механизма реакции восстановления двуокиси углерода при помощи радиоактивного углерода. Петренко И. Г.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 7, 15—20

Циркуляционным методом при использовании меченой $C^{14}O$ изучено восстановление CO_2 древесным и электродным углем, а также металлургич. коксом при 700—1100° и давл. 150—600 *мм* рт. ст. Показано, что восстановление CO_2 протекает по ассоциативному механизму с образованием переходного кислород-углеродного комплекса и состоит из нескольких взаимосвязанных р-ций (образования активной и неактивной CO, гетерог. обмена углерода между окислами и твердой фазой углерода и между CO и CO_2 и др.). Предложена схема механизма р-ции. Л. Березкина

20701. **Исправление к статье: Феликс, Жордан «Исследования гетерогенных систем при помощи Co^{60} в качестве индикатора»** (Erratum. Felix Fred, Jordan Pierre), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1956, 3, № 3-4, 252 (англ.)

К РЖХим, 1957, 47453.

20702. **Масс-спектрометрическое изучение CS, SO, CCl_2, образующихся в результате первичных гетерогенных реакций. Бланчард, Ле-Гофф** (Mass spectrometric study of the species CS, SO, and CCl_2 produced in primary heterogeneous reactions. Blanchard L. P., Le Goff P.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 1, 89—98 (англ.)

Масс-спектрометрическим методом (РЖХим, 1956, 25195; 1957, 7577, 22365) изучено разложение CS_2, H_2S, SO_2 и CCl_4 в проточной системе на чистой или содержащей 3% C W-ленте при давл. 10^{-5} *мм* рт. ст. и т-рах > 1000°. На чистом W CS_2 разлагается на CS и S_2, H_2S— на H_2 и S_2, SO_2— на O_2 и SO (или S_2 при т-рах > 1400°), CCl_4 — на CCl_2, Cl_2 и Cl; молекулы H_2, S_2 и Cl_2 образуются, по-видимому, в результате рекомбинации соответствующих атомов на холодных стенках сосуда. На W+3% C вместо S_2 и O_2 образуются CS и CO. Измерены потенциалы ионизации компонентов всех р-ций и рассчитаны энергии диссоциации связей; (SC—S) 90±7, (OS—O) 92±7, (CCl_2—Cl) 62 ± 7 *ккал/моль*. Г. Леви

20703. **Некоторые проблемы полупроводникового катализа. Рогинский С. З.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 2, 163—175

Обзорный доклад. Библ. 54 назв. В. Фролов

20704. **О некоторых вопросах полупроводникового катализа. Волькенштейн Ф. Ф.,** Изв. АН СССР, Сер. физ., 1957, 21, № 2, 179—182

Выступление по докладу (см. пред. реф.)

20705. **О задачах, стоящих перед теорией полупроводников в связи с проблемой катализа. Волькенштейн Ф. Ф.,** Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957, 21, № 2, 176—178

20706. **Зависимость между электропроводностью и каталитической активностью смешанных катализаторов $ZnO - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$. I. Техника эксперимента. Гарсия-де-ла-Банда, Эрнаэс-Марин** (Relacion entre conductividad electrica y actividad catalitica en catalizadores mixtos $ZnO - Cr_2O_3 - K_2CrO_4$. I. Técnica experimental. García de la Banda J. E., Hernáez Marín J.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 7-8, 499—508 (исп.; рез. англ.)

При дегидрогенизации изопропилового спирта измерена каталитич. активность ряда смешанных катализаторов $ZnO—Cr_2O_3—K_2CrO_4$ различного состава, спеченных при 600—1000°, и определена их электропроводность в широком интервале т-р в атмосфере реагирующих газов и продуктов р-ции. Измерены величины поверхностей образцов по методу БЭТ и рентгенографически определены их структуры. Показано, что между значениями электропроводности и $1/T$ (T — абс. т-ра) существует линейная зависимость. См. также РЖХим, 1955, 36923. А. Ш.

20707. **Исследование каталитических свойств твердых растворов на основе закиси никеля. Кейер Н. П., Рогинский С. З., Сазонова И. С.,** Изв. АН СССР, Сер. физ, 1957, **21**, № 2, 183—191

Изучены каталитич. свойства по отношению к окислению CO образцов NiO, содержащих растворенные окислы металлов различной валентности. Особенно сильное влияние на каталитич. свойства оказывает растворенный Li_2O. Энергия активации (E) р-ции на образце катализатора, содержащем 0,82 ат.% Li^+, равна 17,0, на чистой NiO 0,5 *ккал/моль*. Симбатно с изменением E при увеличении содержания Li^+ изменяется и предэкспоненциальный множитель (K_0). Растворение в NiO окислов двухвалентных металлов не оказывает влияния на E, а K_0 снижается в пределах одного порядка. Растворение 1% Fe_2O_3 в NiO уменьшает суммарную скорость окисления CO при комнатной т-ре в 2,5 раза, а при 300° в 9 раз. Падение скорости обусловлено уменьшением K_0 при одновременном снижении E на 1,5 *ккал/моль*. Введение 1 ат.% Fe^{3+} в твердый р-р NiO^+ 0,8 ат.% Li^+ вызывает снижение E на 13 *ккал/моль* и K_0 в $3 \cdot 10^3$ раз. Суммарная скорость при этом возрастает (при 250°) в $\sim$ 100 раз. Данные работы подтверждают представления об участии электронов и дырок катализатора в окислительном катализе. В. Фролов

20708. **О действии добавок на окисные катализаторы. IV. Активность CdO, Fe_2O_3 и их смесей как катализаторов окисления CO и полупроводниковые свойства этих катализаторов. Ринеккер, Буххольц** (Über die Beeinflussung oxydischer katalysatoren durch Zuschläge. IV. Die Wirksamkeit von CdO. Fe_2O_3 und ihren Mischungen als Katalysatoren der CO-Oxydation unter Berücksichtigung der Halbleitereigenschaften. Rienäcker Günther, Buchholz Erch), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5-6, 320—333 (нем.)

При добавлении малых кол-в Fe_2O_3 (I) к CdO (II) и II к I каталитич. свойства I и II в отношении р-ции окисления CO резко изменяются. При добавлении к II 0,64 мол.% I энергия активации р-ции окисления CO (E) на II возрастает с 13,2 до 20 *ккал/моль*, при добавлении к I 0,4 мол.% II E на I уменьшается с 15,4 до 6,5 *ккал/моль*. Резкое изменение каталитич. активности, наблюдающееся при добавлении I к II и II к I, не сопровождается существенным изменением уд. поверхности или структуры кристаллич. решетки исходных I и II. При добавлении малых кол-в I к II, являющемуся n-полупроводником со значительной собственной проводимостью, его проводимость (σ) не увеличивается; авторы объясняют это уменьшением подвижности электронов, компенсирующим увеличение их конц-ии. При добавлении малых кол-в II к I σ возрастает. По мнению авторов лимитирующей стадией р-ции является хемосорбция CO с переходом ее электронов к катализатору. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 64532. М. Сахаров

20709. **Исследование адсорбционных и каталитических свойств поверхности саж. Клаусс, Бём, Гофман** (Untersuchungen über die adsorbierende und katalytisch wirksame Oberfläche der Ruße. Clauss A., Boehm H.-P., Hofmann U.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 1-2, 35—51 (нем.)

Электронномикроскопическим, рентгенографич. и адсорбционным методами (по БЭТ) изучены уд. поверхности (S) 8 образцов промышленных саж, свежих, активированных, графитированных, обезгаженных в вакууме или прогретых в H_2 при 1100°. Измерена каталитич. активность (КА) этих образцов по отношению к р-ции $H_2 + Br_2 = 2HBr$ в газовой фазе при 150°. Полученные из электронномикроскопич. данных значения S занижены, так как при этом методе не учитывается внутренняя поверхность. КА не изменяется при графитировании и пропорциональна S, т. е. катализирует вся поверхность, а не какие-то активные места. При активировании диаметр d шаровых частиц саж. не изменяется, выгорают только отдельные кристаллиты в частицах, внутренняя поверхность частиц увеличивается. При графитировании активированной сажи d также не изменяется, но большое число мелких кристаллитов каждой частицы срастается в несколько крупных кристаллов. З. Высоцкий

20710. **Адсорбция водорода на катализаторе медь-окись магния. Такэути, Сакагути** (Adsorption of hydrogen on copper-magnesia catalysts. Takeuchi Toyosaburo, Sakaguchi Masakazu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 2, 121—124 (англ.)

Изучена адсорбция H_2 при 100 и 160° на Cu-катализаторе, содержащем 1% MgO (I) (полученном растворением MgO и CuO в HNO_3 с последующим просушиванием, прокаливанием при 500° и 3-недельным восстановлением в H_2 при 200°), а также на образцах того же катализатора, спеченных при 400 и 500°. Параллельно измерена адсорбция H_2 на MgO и на восстановленных при 200° Cu и Cu-Ni. Добавление MgO к Cu заметно увеличивает поверхность S и скорость адсорбции и снижает относительное уменьшение S после спекания. Кол-во H_2, адсорбированного на 1 *см*², на I меньше, чем на чистой Cu, а на Mg неизмеримо мало. Методом дифракции электронов показано, что MgO расположена на поверхности I в виде микрокристаллич. частиц и, по мнению авторов, является источником кислорода и причиной возникновения нерегулярных дефектов решетки Cu. См. также РЖХим, 1956, 74437. Г. Леви

20711. **Поверхность медно-никелевого катализатора. I. Взаимодействие между хлористым водородом и катализатором. II. Адсорбция водорода на медном,**

никелевом и медно-никелевом катализаторах. **Такэути, Сакагути** (The surface of copper-nickel catalyst. I. The Reaction between hydrogen chloride and the catalyst. II. Adsorption of hydrogen on copper, nickel, and copper-nickel catalysts. Takeuchi Toyosaburo, Sakaguchi Masakazu), Bull. Chem., Soc. Japan, 1957, **30**, № 2, 177—181; 182—186 (англ.)

I. Для установления состояния Ni в Cu-Ni-катализаторе (К), содержащем 1% Ni, изучено взаимодействие HCl при 150° с чистыми Ni и Cu и электронномикроскопически изучены образцы Cu и К. Кол-во HCl, вступившего в р-цию, определялось по падению давления и по кол-ву образовавшихся ионов металла. Поверхность образцов Ni, Cu и К, полученных через нитраты, измерена по адсорбции этилена методом БЭТ. Найдено, что число ионов Cu на 1 *г* К с увеличением расхода HCl возрастает, а ионов Ni остается практически постоянным (10^{19}—10^{20}). Электронно-микроскопич. изучение показывает, что на общей шероховатой поверхности К разбросаны кристаллич. образования диаметром несколько сот Å. Результаты опытов и расчеты приводят авторов к выводу, что ~ 3% общего кол-ва Ni в К находятся на его поверхности в виде микрокристаллов, причем суммарная поверхность последних составляет ~17% от общей поверхности изученного К.

II. Изучена адсорбция (А) и измерена теплота А (Q_A) H_2 на К и на чистых Cu- и Ni-катализаторах при 100, 120 и 130°. Скорость А на Ni значительно больше, чем на К и Cu. Кол-во адсорбированного H_2 на единицу поверхности на К > Cu > Ni. Дифференциальная Q_A при заполнениях, близких к нулевому, составляет 10,6±0,5 для К и Cu и 24,2±0,5 *ккал/моль* для Ni. Совпадение значений Q_A для К и для чистой Cu приводит авторов к выводу, что частицы Ni, находящиеся на поверхности К, по-видимому, покрыты слоем Cu.

Г. Леви

20712. Старение алюмосиликатного катализатора крекинга. I. Кинетика структурных изменений при термической обработке и воздействии водяного пара. Шлаффер, Морган, Вильсон (Aging of silica-alumina cracking catalyst. I. Kinetics of structural changes by heat and steam. Schlaffer W. G., Morgan C. Z., Wilson J. N.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 6, 714—722 (англ.)

Скорость уменьшения уд. поверхности (*S*) синтетич. алюмосиликатного катализатора (К), содержащего 12,4 вес.% Al_2O_3, во время обработки его при 478—863° паром H_2O при давлении пара (P_{H_2O}) 0,11—7 *атм*, а также при термич. обработке в токе сухого воздуха при 785—950° выражается ур-нием $-ds/dt = kS^n$, где k и n — постоянные, зависящие от т-ры обработки и от P_{H_2O}. Обработка в токе сухого воздуха приводит к удалению из К остатков H_2O (до 2% после прокаливания исходного образца при 565°), поэтому быстрое нагревание вызывает более резкое падение *S*, так как удаляемый пар H_2O воздействует на К при более высокой т-ре, чем при медленном нагревании. Скорость уменьшения объема пор (v_p) при высоких т-рах пропорциональна скорости уменьшения *S*, при низких т-рах v_p падает медленнее, чем *S*. Термич. обработка в токе сухого воздуха оказывает значительно меньшее влияние на v_p, чем обработка паром H_2O. Кажущийся диаметр пор при данной величине *S* во время обработки К зависит от P_{H_2O} и от т-ры, при низких т-рах относительное увеличение среднего диаметра микропор больше, чем при высоких.

С. Киперман

20713. Влияние низких температур на структуру и на каталитическую активность некоторых гидроокисей железа. Краузе, Олейник (Wpływ niskich temperatur na strukturę i aktywność katalityczną niektórych wodorotlenków żelazowych. Krause Alfons, Olejnik Gwidon), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1095—1102 (польск.; рез. нем.)

Найдено, что обработкой при достаточно низкой т-ре можно увеличивать поверхность гелей гидроокисей железа и вызывать увеличение их каталитич. активности.

Резюме авторов

20714. Влияние следовых элементов на каталитическую активность $Ni(OH)_2$. Краузе, Вольский, Васяк (Wpływ pierwiastków śladowych na aktywność katalityczną wodorotlenku niklawego. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz, Wasiak Hanna), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 723—732 (польск.; рез. нем.)

Исследована каталитич. активность смешанных Ni-катализаторов типа $Ni(OH)_2$ — ион в восстановительно-окислительных системах.

Резюме авторов

20715. Каталитическая активность гидроокиси самария и некоторых других гидратов окисей редкоземельных элементов в восстановительно-окислительных системах. Вольский (O aktywności katalitycznej wodorotlenku samaru oraz niektórych innych wodorotlenków lantanowców w układach redukcyjno-oksydacyjnych. Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 733—742 (польск.; рез. нем.)

Исследованы каталитич. свойства гидроокисей самария, лантана, празеодима и неодима в восстановительно-окислительных системах. Найдено, что наиболее активны смешанные катализаторы состава: гидроокись лантанида —Cu^{2+}— катионы II группы периодической системы.

Резюме автора

20716. Окись меди в качестве носителя комплексных катализаторов. Краузе, Вольский (Tlenek miedziowy jako nośnik katalizatorów zespołowych. Krause Alfons, Wolski Włodzimierz), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 681—690 (польск.; рез. нем.)

Исследована окись меди как носитель смешанных катализаторов типа CuO — ион в р-циях разложения H_2O_2 и пероксидатного окисления индигокармина при 37°.

Резюме авторов

20717. Потенциометрическое исследование кобальто-ториевых контактов при синтезе Фишера — Тропша. Соецкий (Potencjometryzcne badanie kontaktów kobaltowo-torowych do syntezy Fischera — Tropscha — cz. I. Sojecki Wojciech), Zesz. nauk. Politechn. warsz., 1957, № 30, 71—79 (польск.; рез. русск., англ.)

Потенциометрическим методом, описанным ранее (РЖХим, 1954, 42741; 1956, 438), исследована серия Co — Th-контактов, а также их носителей. Получены значения потенциалов соответствующих порошков электродов, характерные для изученных контактов.

Резюме автора

20718. Каталитическое разложение и анодное окисление перекиси водорода на платиновых электродах. Льопис, Гильен (Descomposicion catalitica y oxidacion anodica del agua oxigenada con electrodos de platino. Llopis J., Guillén J. M.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 1, 5—11, Discuss., 11—16 (исп.; рез. англ.)

Показано, что скорость анодного окисления H_2O_2 на электродах из платинированной Pt несколько превышает скорость каталитич. разложения H_2O_2 на том же металле, которое подчиняется ур-нию 1-го порядка. Скорость анодного окисления H_2O_2 прямо пропорциональна поверхности анода, энергия активации этого

процесса 5,4 *ккал/моль*. Обсуждается механизм каталитич. разложения H_2O_2. С. Самойлов

20719. **Сравнение марганцовых и рениевых соединений при каталитическом разложении хлората калия.** Браун, Вудс (Comparison of manganese and rhenium compounds in the catalytic decomposition of potassium chlorate. Brown F. E., Woods J. D.), Proc. Iowa Acad. Sci., 1956, **63**, 410—418 (англ.)

Изучено разложение $KClO_3$ при 340 и 366° в присутствии металлич. Mn, MnO, Mn_2O_3, MnO_2, $KMnO_4$, металлич. Re, ReO_2, ReO_3, Re_2O_7 и $KReO_4$. Среди Mn-катализаторов наиболее активным оказался специально приготовленный MnO_2, наименее активным — Mn_2O_3; р-ция протекает равномерно и доходит до конца, катализаторы представляют собой после р-ции окислы состава MnO_x, где $x = 1,3—2,0$. Рениевые катализаторы, за исключением $KReO_4$, отличаются вначале высокой активностью, близкой к активности Mn-катализаторов, однако через короткое время р-ция обрывается, а катализаторы, за исключением ReO_2, переходят в растворимые соединения, содержащие стабильные перренаты. По мнению авторов, это и является причиной обрыва р-ции разложения $KClO_3$, идущей за счет изменения степени окисления катализаторов. С. Киперман

20720. **Каталитическая гидрогенизация в паровой фазе с использованием никелевого катализатора Урушибара.** Хата, Ватанабэ, Сато (Catalytic hydrogenation in vapor phase using Urushibara nickel as catalyst. Hata Kazuo, Watanabe Ken-ichi, Sato Shiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 4, 431—432 (англ.)

Никелевый катализатор Урушибара (U-Ni), описанный ранее (РЖХим, 1956, 32037, 32038), впервые применен для р-ций гидрогенизации в паровой фазе. В присутствии U-Ni нитробензол при 220° превращается в анилин с выходом 81%, стирол при 165° в этилбензол с выходом 88%, ацетофенон при 200° в этилбензол с выходом 90%; бензонитрил при 250° гидрируется до бензиламина, дибензиламина, толуола и аммиака (толуола получается в 2—3 раза меньше, чем аминов, в отличие от той же р-ции на восстановленном Ni, когда имеет место почти полное превращение в толуол). Бензол при 180° на U-Ni не гидрируется в отличие от р-ции на восстановленном Ni. С. Киперман

20721. **Изучение механизма синтеза Фишера — Тропша. Добавление радиоактивного этилового спирта к исходному газу синтеза.** Кокс, Холл, Эмметт (Fischer — Tropsch synthesis mechanism studies. The addition of radioactive ethanol to the synthesis gas. Kokes R. J., Hall W. Keith, Emmett P. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 2989—2996 (англ.)

Изучено участие радиоактивного C_2H_5OH (I) в синтезе углеводородов (У) над Fe- и Co-катализаторами (К) при 0,04—1,5 об.% I в исходной смеси CO и H_2. Отсутствие существенного изменения мол. радиоактивности (МР) У с увеличением числа С-атомов в их молекулах свидетельствует, по мнению авторов, о способности комплекса, образующегося при адсорбции I, инициировать рост молекул У. Величина отношения средней МР У с числом атомов $C > 2$ к МР исходного I уменьшается с увеличением давления и уменьшением конц-ии I; при 1 *атм* и конц-ии I, равной 1,0—1,5 об.%, эта величина равна 0,35 для однократно промотированного Fe-K, 0,18 для дважды промотированного Fe-K и 0,016 для Co-K. Средняя МР спиртов, синтезированных над азотированным Fe-K, равна средней МР У, синтезированных на этом же К, что указывает, по-видимому, на единый механизм образования спиртов и У. На основании данных радиометрич. анализа продуктов синтеза на Fe- и Co-K авторы приходят к выводу, что механизм синтеза на этих К различен. Авторы считают, что на Fe-K синтез У протекает по механизму, предложенному Сторчем, Голамбиком и Андерсоном (Storch H. H. и др. The Fischer — Tropsch and related syntheses. New York, John Wiley and Sons, 1951, p. 592), и что основным инициатором роста углеводородных цепей является комплекс, близкий по строению к спирту. См. также РЖХим, 1958, 3897. М. Сахаров

20722. **Синтез уксусной кислоты из метанола и окиси углерода в паровой фазе в присутствии никелевых катализаторов при высоких давлениях.** Бхаттачария, Саурираджан (Synthesis of acetic acid from methanol and carbon monoxide in the vapour phase in presence of nickel catalysts at high pressures. Bhattacharyya S. K., Sourirajan S.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 10, 442—456 (англ.)

Изучена р-ция $CH_3OH + CO = CH_3COOH$ в статич. системе при 150—250° и давл. 84—378 *атм* в присутствии катализаторов: Ni на кизельгуре; NiJ_2; NiJ_2, нанесенного в разных конц-иях на кизельгур; NiJ_2 на кизельгуре с добавками до 1% CuJ_2, MgO, ThO_2; NiJ_2 на силикагеле, каолине, пемзе; $NiBr_2$ и $NiCl_2$ на силикагеле. Наиболее активен NiJ_2 на кизельгуре, содержащий 84,2% NiJ_2 (К); степень превращения CH_3OH в CH_3COOH при 210 и 280 *атм* на К составляет 37%; чистый Ni на кизельгуре, а также $NiCl_2$ и $NiBr_2$ малоактивны, добавление других окислов снижает активность NiJ_2. Оптимальное давление в присутствии К 265 *атм*; с повышением т-ры до 180° выход повышается, затем не изменяется до 230° и далее снижается; с увеличением длительности рабочего цикла К выход CH_3COOH повышается, особенно в начальной стадии. Увеличение конц-ии и скорости струи CH_3OH не влияют на степень превращения в CH_3COOH, но несколько повышают кол-во образующегося CO_2. С разбавлением CH_3OH водой (до 5%) относительное кол-во CH_3COOH повышается и становится устойчивым при дальнейшем разбавлении. Введение ацетона до 5% снижает выход CH_3COOH до 28%. Наличие следов влаги необходимо для устойчивой активности К, которая, после ее частичной потери, легко восстанавливается путем добавления к К небольших кол-в холодной воды. Обработка К паром H_2O или чистым CH_3OH при т-рах опыта снижает активность, но та же обработка метанолом при 60—90° полностью регенерирует К. Термографич. исследования указывают на образование в присутствии H_2O комплексов NiJ_2 с CO, являющихся, по мнению авторов, носителями каталитич. свойств К. С. Киперман

См. также: Реакционная способность и строение 21314, 21323, 21334. Кинетика и механизмы р-ций 20360, 21315—21317, 21319—21322, 21326—21328, 21331, 21332, 21335. Гетерогенный органич. катализ 21325, 21342 Произ-во и св-ва катализаторов 20823, 22293—22295, 22298, 22778. Каталитические процессы 22310, 22315, 22700—22703, 22711, 22733, 22777, 22779. Горение 20371

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

20723. **Химия импульсного фотолиза. Часть I. Фотолиз ацетона.** Остер, Маркус (Photochemical studies in flash photólysis. I. Photolysis of acetone. Oster Gisela K., Marcus R. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 472—475 (англ.)

Ацетон облучался вспышками света высокой интенсивности (нихромовая проволока, сгорающая при про-

пускании через нее большого электрич. тока; длительность вспышки 0,3 мсек.). Отношение $C_2H_6:CO$ в продуктах р-ции равно 1,25 и не зависит от давления $(CH_3)_2CO$. Добавки биацетила снижают это отношение, если длина волны $\lambda < 2100$ A. Авторы считают, что первичная р-ция $(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow 2CH_3 + CO$ идет через образование возбужденной молекулы $(CH_3)_2CO^*$ при $\lambda < 2100$ A, которая дезактивируется столкновениями с молекулами биацетила. Время жизни $(CH_3)_2CO^* \geqslant 10^{-6}$ сек. Добавки C_4H_{10} снижают отношение $C_2H_6:CO$ в еще большей степени. Отношение $CH_4:CO$ не зависит от давления $(CH_3)_2CO$, интенсивности облучения и добавок CO_2 и C_4H_{10}. Авторы объясняют это тем, что образование CH_4 идет по механизму: $(CH_3)_2CO + h\nu \rightarrow CH_4 + CH_2CO$. В. Скурат

20724. Фотолиз паров диметилкетена. Холройд, Блейсет (The photolysis of dimethyl ketene vapor. Holroyd Richard A., Blacet Francis E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 4830—4834 (англ.)

При 30—230° масс-спектрометрически изучен фотолиз $(CH_3)_2CCO$ (I). Основными продуктами фотолиза являются C_3H_6 и CO. При фотолизе I под действием радиации λ 2537 A квантовый выход (Ф) CO равен 1 и не зависит от интенсивности облучения (I), т-ры и давления (P). Р-ция фотолиза в этих условиях: $I + h\nu \rightarrow (CH_3)_2C:CH_3 + CO$ (1), $\Phi(C_2H_6)$ возрастает с увеличением P I или инертных газов до предельного значения ~ 1. При $P < 10^{-3}$ *моль/л* $\Phi(C_2H_6)$ резко уменьшается с уменьшением P и в продуктах фотолиза появляется CH_4. С увеличением т-ры $\Phi(C_2H_6)$ уменьшается, а кол-во CH_4 в продуктах фотолиза возрастает. Наличие в зоне р-ции свободных радикалов, установленное методом Te-зеркал, подтверждает, что CO образуется по р-ции (1). При фотолизе I под действием радиации $\lambda = 3660$ A $\Phi(CO)$ и $\Phi(C_2H_6) < 1$ и понижаются с уменьшением P I или P инертных газов. В этом случае образуются возбужденные молекулы $I + h\nu \rightarrow I^*$, $I^* + I \rightarrow 2I$, $I^* \rightarrow (CH_3)_2C:CH_3 + CO$. Радикал $(CH_3)_2C:CH_3$ может реагировать с I, давая CO и гексен, который обнаружен в продуктах фотолиза при высоких P. Г. Королев

20725. Фотолиз триметиламина. Гессер, Мулхаупт, Гриффитс (The photolysis of trimethylamine. Gesser H., Mullhaupt J. T., Griffiths J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 4834—4836 (англ.)

При т-рах от —78 до +175° измерены скорости накопления продуктов (H_2, CH_4, C_2H_6 и жидкий полимер) фотолиза $(CH_3)_3N$ (I). Добавки *цикло*-C_5H_{10} при высоких т-рах уменьшают скорость образования H_2. При высоких т-рах CH_4 образуется по р-циям $CH_3 + I \rightarrow CH_4 + (CH_3)_2N(CH_2)$ (1) и $CH_3 + H \rightarrow CH_4$; H_2 — продукт мол. р-ции. При низких т-рах мол. путем образуется и CH_4. Энергия активации р-ции (1) равна 7,1 *ккал/моль*. Г. Королев

20726. О фотохимической реакции окисления четырехвалентного урана. Ушатский В. Н., Толмачев Ю. М., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, **7**, 98—102

Окисление водн. р-ров $U(SO_4)_2$ и UCl_4 кислородом ускоряется при освещении светом лампы накаливания (1000 *вт*) при 18—20°. В присутствии H_2SO_4 или HCl окисление замедляется в темноте и на свету. Окисление р-ров уранооксалата NH_4 кислородом без освещения идет очень медленно и практически является фотохим. процессом. Кол-ва окисленных эквивалентов ионов урана и ионов оксалата равны. Предложен механизм р-ций, в основе которого лежат процессы $U^{4+} h\nu \rightarrow (U^{4+})^*$, $(U^{4+})^* + O_2 \rightarrow UO_2^{2+}$. И. Верещинский

20727. Вторичные фотохимические реакции комплексных солей ртути. Такэи (**水銀錯化合物の光化學第 2 次反應. 竹井國雄**), **日本化學雜誌, Нихон** кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 965—968 (японск.)

Потемнение желтой $HgJ_2 \cdot 2HgS$ под действием солнечного света вызвано появлением колл. Hg на поверхности кристалла. Нейтр. атомы J и S достигают поверхности путем термич. диффузии. Часть этих атомов рекомбинирует с атомами Hg, образуя HgJ_2 и HgS на поверхности кристалла. Другая часть атомов приводит к образованию газообразных SO_2 и J, которые в присутствии H_2O превращаются в ионы.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 11, 7874. T. Katsurai

20728. Фотосинтез и перенос энергии. Рабинович (Photosynthesis and energy transfer. Rabinowitch E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 870—878 (англ.)

Обсуждены новые данные о структуре и плотности пигментной системы. Измерения времени жизни возбужденного состояния хлорофилла (X), проведенные при помощи миллимикросекундных импульсов водородных ламп, показывают близкое совпадение величин τ (опытн.) и τ (выч.) в случае р-ров X a и X b в эфире. Для X a в *Chlorella* τ (опытн.) $= 1{,}6 \pm 0{,}5$ мμсек., а τ (выч.) $= 0{,}45$ мμсек. Возможной причиной расхождения является присутствие in vivo двух типов X a: флуоресцирующей формы с квантовым выходом флуоресценции $\varphi \approx 10\%$ и с τ (опытн.) и нефлуоресцирующей формы. Критически рассмотрена гипотеза о роли метастабильного состояния X в процессе фотосинтеза и показано ее противоречие ряду фактов. Обсуждены вопросы миграции энергии в модельных системах и перенос энергии между различными пигментами. И. Верещинский

20729. Фотохимическое окисление аскорбиновой кислоты в растворах, содержащих щавелевую кислоту. II. Механизм реакции. Лампитт, Бейкер, Уиттенберг (The photochemical oxidation of ascorbic acid in solutions containing oxalic acid. II. Mechanism of the reaction. Lampitt L. H., Baker L. C., Wittenberg E.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 2, 120—124 (англ.)

Аскорбиновая к-та (I) не окисляется солями Fe(3+) в р-ре щавелевой к-ты (II). Действие УФ-излучения на соли Fe(3+) в р-ре II в атмосфере N_2 приводит к образованию ионов Fe^{2+}; в атмосфере воздуха ионы Fe^{2+} устойчивы лишь при определенных соотношениях весовых кол-в железа и II. Предположено, что фотохим. окисление I вызвано свободными радикалами, возникающими при автоокислении ионов Fe^{2+}, образующихся вследствие фотохим. восстановления оксалата Fe(3+). Часть I см. РЖХимБх, 1956, 19911. И. Верещинский

20730. Необратимое фотовыцветание раствора флуоресцирующих красителей. II. Фотовыцветание спиртового раствора эозина в вакууме. III. Фотореакция эозина в водных спиртовых растворах в эвакуированном состоянии. Имамура, Коидзуми (Irreversible photobleaching of the solution of fluorescent dyes. II. Photobleaching of the alcoholic solution of eosine in vacuo. III. Photoreaction of eosine in the aqueous alcoholic solutions under evacuated state. Imamura Masashi, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 8, 899—903; 913—918 (англ.)

II. Исследовано фотовыцветание (ФВ) эвакуированного 10^{-5} M р-ра эозина (Э) в метиловом, этиловом, изопропиловом и *н*-бутиловом спирте. В присутствии O_2 ФВ полностью подавляется, но происходит сенсибилизированное фотоокисление спирта. При добавлении малых кол-в O_2 к эвакуированному спирт. р-ру Э

появляется индукционный период, после которого ФВ происходит почти с той же скоростью, что и в эвакуированном р-ре. Среди продуктов р-ции, происходящей в вакууме, обнаружен альдегид, в присутствии O_2 — к-та и H_2O_2. Отношение квантового выхода поглощения O_2 во время индукционного периода к квантовому выходу ФВ в вакууме равно ~3. Первичным процессом ФВ является дегидрогенизация спирта RH молекулой Э в метастабильном возбужденном состоянии Э* + RH → ЭH· + R·. В этаноле при 20° квантовый выход ~ 10^{-3}. Время жизни промежуточного продукта ЭH·, атакуемого O_2, не меньше 10^{-2} — 10^{-3} сек.

III. Исследована фотореакция эвакуированных р-ров Э в смесях этанол-вода. Облучение приводит к постепенному смещению полосы поглощения в сторону коротких длин волн вследствие образования уранина. Скорость исчезновения Э увеличивается с возрастанием конц-ии этанола до 20 об.%, после чего она достигает максим. и постоянного значения такого же, как и в чистом этаноле. Часть I см. РЖХим, 1956, 25217. И. Верещинский

20731. **Применение излучения с высокой энергией.** Ханле, Шарман (Anwendung energiereicher Strahlung. Hanle W., Scharmann A.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 17, 555—557; № 18, 607—611 (нем.)

Популярное изложение. Л. Ф.

20732. **Индуцируемое α-лучами разложение аммиака. II. Влияния изменений интенсивности и давления.** Берт, Залан (Alpha-induced decomposition of ammonia. II. Effects of variations in intensity and pressure. Burtt Benjamin P., Zahlan Antoine B.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 846—850 (англ.)

При 57—730 *мм* рт. ст. ионный выход разложения NH_3 увеличивается с возрастанием интенсивности и уменьшением давления. Предположено, что при взаимодействии ионов NH_3^+ и NH_2^+ с NH_3 образуется ион NH_4^+, который нейтрализуется на стенках. Уменьшение выхода с возрастанием давления вызвано дезактивацией NH_3^*, образовавшихся по р-ции $NH_2 + H \rightarrow NH_3^*$, вследствие протекания р-ции $NH_3^* + NH_3 \rightarrow 2NH_3$. При достаточно высоких давлении и интенсивности радикалы NH_2 реагируют гомогенно в газовой фазе, но при низких давлениях и малых интенсивностях протекают р-ции на стенке. Изменение относительного значения гомог. и гетерог. р-ций и диффузия NH_4^+ к стенке вызывают наблюдаемую зависимость ионного выхода от интенсивности. Часть I см. РЖХим, 1955, 36929. И. Верещинский

20733. **Защитное действие сырой нефти по отношению к металл-порфириновым комплексам, подвергнутым действием гамма-излучения.** Даннинг (The protective action of crude petroleum for metal-porphyrin complexes expesed to gamma irradiation. Dunning H. N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5320—5321 (англ.)

Порфириновые комплексы Ni, V, полученные синтетически и выделенные из различных нефтей, распадаются под действием γ-лучей с практически одинаковой скоростью. В сырой нефти и асфальте радиолитич. распад этих комплексов протекает значительно медленней, что объясняется авторами защитным действием нефти и асфальта по отношению к комплексам. А. Кронгауз

20734. **Влияние изменений гидратного состояния на поведение ионов, образовавшихся при облучении перманганатов нейтронами.** Болтон, Мак-Каллум (Effect of changes in hydration on recoil fragments in neutron-irradiated permanganates. Bolton J. R., McCallum K. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 761—765 (англ.)

Образцы тригидратов и обезвоженных $NaMnO_4$ и $LiMnO_4$ облучались нейтронами, после чего гидраты подвергались гидратации, а обезвоженные образцы гидратировались. Далее образцы растворялись в воде или щелочи и определялось кол-во радиоактивного Mn, присутствующего в р-ре в виде перманганата. При растворении облученных образцов, подвергнутых указанной выше обработке, наблюдалось уменьшение кол-ва радиоактивного Mn в р-ре, находящегося в форме перманганата, по сравнению с образцами, не подвергавшимися гидратации или дегидратации после облучения. Этот эффект особенно значителен при растворении образцов в щелочи. Предполагается, что движение связанной воды через кристалл повышает вероятность взаимодействия радиоактивного Mn, существующего в форме ионов $Mn^*O_3^+$ и $Mn^*O_2^{3+}$ (Libby W. F., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2523) с водой При этом часть ионов переходит в Mn^*O_2, аналогично тому, как это происходит при растворении в воде. Поэтому при растворении в щелочи кол-во радиоактивного Mn, переходящего в форму перманганата, должно уменьшиться. Эксперимент показывает, что величина эффекта больше, чем можно ожидать на основании этого предположения, возможно, из-за того, что в р-цию гидратации вовлекаются соседние участки образца. Различие в величине эффекта для обеих солей связывается с особенностями процессов гидратации и дегидратации для этих солей. В. Шубин

20735. **Эффект захвата радикалов в твердом бромистом этиле.** Милман (The scavenger effect in solid ethyl bromide. Milman Miriam), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5581—5582 (англ.)

При обработке водн. р-ром Na_2SO_3 бромистого этила (I), подвергнутого нейтронному облучению в замороженном виде, удерживание (У) радиоброма (доля радиоброма, удерживающаяся в органич. фазе) достигает 83%. После облучения I в жидком виде У не превышает 30% (РЖХим, 1957, 68446). При облучении смеси I с бромом, замороженной жидким N_2 или в жидком виде, наблюдалось постепенное понижение У при повышении содержания брома в смеси. У смеси I с бромом, облученной в твердом виде, зависит от скорости ее замораживания. Применение более быстрого метода замораживания приводит к понижению У. Б. Каплан

20736. **Разность контактных потенциалов между сенсибилизирующим красителем и носителем.** Нелсон (Contact potential difference between sensitizing dye and substrate. Nelson R. C.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 12, 1016—1018. Discuss., 1018—1019 (англ.)

Методом наложения задерживающего потенциала на электронный пучок измерена разность контактных потенциалов $V_к$ между CdS и пинацианолом (I), криптоцианином, неоцианином и кристаллич. фиолетовым (II), которая соответственно найдена равной 0,32 ± 0,02; 0,40 ± 0,03; 0,25 ± 0,03 и 0,18 ± 0,04 *в*. Из результатов измерения $V_к$ между W и I и II найдено, что сродство к электрону в обоих случаях равно 3,1 *эв*. Измерена $V_к$ между AgBr и I (0,38 ± 0,01 *в*) и II (0,41 ± ± 0,06 *в*). Это позволило вычислить величину сродства к электрону у AgBr, равную 3,5 *эв* в согласии с величиной, полученной ранее (РЖХим, 1954, 42760). Эксперим. данные подтверждают механизм переноса электрона при оптич. сенсибилизации фотоэмульсий, предложенный Герни и Моттом. Ю. Мошковский

20737 К. **Электролюминесценция и электрофотолюминесценция.** Матосси (Elektrolumineszenz und Elektrophotolumineszenz. Matossi Frank. Braun-

schweig, Vieweg, 1957, VI, 106 S., ill., 15.80 DM) (англ.)

См. также: Фотохимия 23709, 23711. Радиац. химия 23705—23708, 23716. Действие ультразвука на полимеры 23718

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

20738. **Теория электролитов и мембранное равновесие Доннана. Хилл** (Electrolyte theory and the Donnan membrane equilibrium. Hill Terrell), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 548—553 (англ.)

Метод Доннана расчета 2-го вириального коэф. осмотич. давления при мембранном равновесии распространен на ионы конечного размера. Расхождение с данными, полученными по методу Мак-Миллана — Мейера, объясняется тем, что в разложении межионного потенциала учитываются более высокие члены. Показано, что более точная формулировка теории р-ров, достигается с помощью введения понятия «локальный коэффициент активности» (ЛКА). Ур-ние Пуассона — Больтцмана для р-ров электролитов будет отличаться от обычного вида благодаря входящему в него отношению обычных (средних по объему) и локальных коэф. активности всех ионов. Отклонение этого отношения от единицы связано с возмущением распределения ионов в ионной атмосфере одного иона, вызванным присутствием другого иона, что не учитывалось в теории Дебая — Хюккеля. В качестве грубого приближения принимается, что ЛКА определяется локальной ионной силой. С помощью этих приближений устраняется отмеченное выше расхождение двух трактовок мембранного равновесия. Эти представления применимы к поверхностным явлениям, в частности к задаче о плоском двойном слое, рассмотренной в данной статье. Л. Кришталик

20739. **О вязкости жидких смесей. Усанович М. И.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, вып. 10, 30—39

Рассмотрена зависимость вязкости жидких смесей от вязкости компонентов и от взаимоотношения между компонентами. Согласно автору, изотерма вязкости идеальной системы выражается прямой линией при построении в полулогарифм. масштабе, причем угол наклона прямой определяется отношением вязкости компонентов. Чем больше величина вязкости, тем круче идут изотермы вязкости. Предложено ур-ние вязкости: $\ln\eta - \ln\eta_B/\ln\eta_A - \ln\eta_B = x$ (1), где η_A и η_B — вязкости компонентов A и B, x — мол. доля A. Для случая р-ции в системе: $mA + nB \rightleftarrows A_mB_n$ (2) ур-ние вязкости примет вид: $\ln\eta = \ln\eta_B + x(\ln\eta_A + \ln\eta_B) - y(m\ln\eta_A + n\ln\eta_B - \ln\eta_{A_mB_n})/[1-(m+n-1)y]$ (3), где y — мол. доля A_mB_n, связанная с x законом действующих масс. Физ. предпосылкой является аддитивность $\ln\eta$, т. е. образующееся в системе соединение входит с постоянной энергией активации $\varepsilon_{A_mB_n}$. Ур-ние (3) описывает различные типы $\eta = f(x)$, разнообразие которых определяется соотношением между η_A, η_B, $\eta_{A_mB_n}$ и константой равновесия р-ции (2). Кроме того, рассмотрено влияние на вид $\eta = f(x)$ ассоциации и диссоциации образования легкоплавких компонентов, а также т-ры и времени для достижения равновесия. М. Сурова

20740. **Диэлектрические свойства смесей органическая жидкость — вода. Сривастава, Варшни** (Dielectric behaviour of organic liquid-water mixtures. Srivastava G. P., Varshni Y. P.), Physica, 1957, 23, № 2, 173—178 (англ.)

Предложено эмпирич. ур-ние зависимости диэлектрич. проницаемости смесей полярных жидкостей от т-ры и конц-ии одной из полярных компонент. В основу расчетов положены эксперим. данные, полученные ранее (Akerhof G., J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4125). Ур-ние проверено на смесях метиловый спирт-вода, *трет*-бутиловый спирт-вода. Для этих систем, а также для системы ацетон-вода рассчитаны постоянные коэф., входящие в ур-ние, методом наименьших квадратов и последовательных приближений. Смеси этилового, *н*-пропилового и изопропилового спиртов с водой также удовлетворяют эмпирич. ур-нию. Для этих систем коэф. не рассчитаны. Смеси этиленгликоля, глицерина и тростникового сахара с водой не подчиняются предложенному ур-нию. П. Веселовский

20741. **Растворители с высокими диэлектрическими постоянными. VI. Диффузия в N-метилацетамиде. Вильямс, Эллард, Досон** (Solvents having high dielectric constants. VI. Diffusion in N-methylacetamide. Williams William D., Ellard James A., Dawson Lyle R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4652—4654 (англ.)

Определялись коэф. самодиффузии D N-метилацетамида (I) в интервале т-р 35—60° и иона Na^+ в р-ре NaCl в I при 40°. Конц-ия соли (C) изменялась от $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ до 0,25 *М*. D определялся капиллярным методом Ванга, с перемешиванием путем вращения держателя капилляра. Для чистого I в указанном ряду т-р D возрастает от 4,11 до 7,33 ($\times 10^{-6}$ *см²/сек*); для иона Na^+ при уменьшении C в 100 раз D увеличивается от 1,97 до 2,58. Предельное ур-ние диффузии имеет вид $D \times 10^6 = 2{,}3 - 0{,}142\sqrt{C}$, при введении в ур-ние Онзагера данных электропроводности и чисел переноса; однако на эксперим. кривой $D - \sqrt{C}$ наблюдается максимум. Энергии активации самодиффузии и вязкого течения в I одинаковы и равны 4,6 *ккал/моль*, что совпадает с энергией активации самодиффузии воды. Часть V см. РЖХим, 1958, 3932. С. Френкель

20742. **Измерение активности кобальта в водных растворах. Симониш — Рединья** (Medida da actividade de cobalto em soluções aquosas. Simões Redinha J.), Rev. Fac. ciênc. Univ. Coimbra, 1956, **25**, 68—80 (порт.)

Предложен метод измерения активности ионов Co в водн. р-ре с применением мембраны из синтетич. ионообменника «permaplex C—10». Измерением проводимости и проницаемости ионов установлены пределы, в которых э.д.с. выражается ур-нием Нернста. Отмечено, что основным источником ошибок является влияние аниона и перенос воды, зависящий от свойств мембраны, природы и конц-ии исследуемых р-ров. Влияние аниона не сказывается до конц-ии 0,02 *М*. В случае разб. р-ров мембранный электрод работает неудовлетворительно. По мнению автора, гидролиз приводит к росту эффективного диаметра и изменению электростатич. заряда катиона. Коэф. активности для р-ров $CoCl_2$ при конц-ии 0,001, 0,002, 0,05, 0,010, 0,015 и 0,020 *М* равны соответственно 0,785, 0,738, 0,655, 0,570, 0,545, 0,528. В. Щекин

20743. **Теплота разбавления водных растворов уранилацетата. Салман, Уайт** (The heat of dilution of aqueous uranyl acetate solutions. Salman B. C. L., Miss White A. G.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3197—3202 (англ.)

Определена теплота разбавления при конц-ии р-ра 0,17—0,00002 *Мл* в калориметре спец. конструкции. С уменьшением конц-ии полученные значения теплоты разбавления становятся положительными и

быстро возрастают, асимптотически приближаясь к координатной оси при бесконечном разбавлении. Вследствие этого вычисление интегральной теплоты разбавления производилось не по отношению к р-ру при бесконечном разбавлении, а по отношению к р-ру с наибольшей конц-ией. Рассчитано относительное парц. молярное теплосодержание уранилацетата. Полученные результаты рассмотрены с учетом образования комплексных ионов и процесса гидролиза. А. Сирота

20744. **Парциальные молальные объемы ионов в водном растворе. II. Эмпирическое уравнение для анионов кислородных кислот. Кутюр, Лейдлер** (The partial molal volumes of ions in aqueous solution. II. An empirical equation for oxy-anions. Couture A. M., Laidler K. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 207—210 (англ.)

Парциальные молальные объемы анионов кислородных к-т $\bar{V}$ в водн. р-ре, рассчитанные в предположении, что $\bar{V}_{H^+} = -6{,}0$ *Мл*, удовлетворяют эмпирич. ур-нию $\bar{V}_- = 58{,}8 + 0{,}89r^3 - 26(z_-)$, где r — эффективный радиус иона, вычисляемый по методу авторов (РЖХим, 1958, 13872), (z_-) — абс. величина валентности иона. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 22463. С. Дракин

20745. **Влияние катионов на положение равновесия реакции между спиртом и кислотой. Киреев М. Н.**, Тр. Омского мед. ин-та, 1957, № 21, 138—145

Гидратация электролитов с одним и тем же анионом, вычисляемая из смещения равновесия, зависит от величины заряда и радиуса катиона. Гидратация электролитов с одним и тем же зарядом катиона увеличивается с уменьшением радиуса катиона: Zn > > Na > K; Mg > Ca > Sr > Ba. Гидратация электролитов, имеющих одинаковые радиусы, но различные по валентности катионы, пропорциональна ионной силе. Резюме автора

20746. **Исследование десольватации при образовании комплексных ионов путем измерения адиабатической сжимаемости растворов. Папоушек** (Studium desolvatace pri vzniku komplexních iontu měřením adiabatické kompresibility roztoků. Papoušek Dušan), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 219—228 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1368—1379 (нем.; рез. русск.)

Предложены выражения для отклонения адиабатич. сжимаемости р-ра от аддитивности в зависимости от его состава. Приведена эксперим. проверка полученных выражений для случая десольватации при образовании комплексных ионов: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$ и $[Al(OH)_4]^-$. Сжимаемость р-ров исследовалась ультразвуковым методом. По мнению авторa, наблюдаемые отклонения связаны с изменением сольватации компонентов при их хим. взаимодействии. Б. Гаек

20747. **Определение степени сольватации моно-*н*-бутокситрихлортитана в бутаноле. Аршамбо, Ривe** (Détermination du degré de solvatation du mono-*n*-butoxytrichlorotitane dans le butanol. Archambault Jacques, Rivest Roland), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 879—886 (франц.)

Прибавлением избытка $TiCl_4$ к *н*-бутанолу (BuOH) при 0° в токе CO_2, с последующим удалением HCl в вакууме, промывкой безводн. циклогексаном и высушиванием при комнатной т-ре и 10 *мм* рт. ст. получен моно-*н*-бутокситрихлортитан $TiCl_3OBu$. Измерена плотность, вязкость и электропроводность системы $TiCl_3OBu$ — BuOH при 60°. График зависимости плотности от состава состоит из четырех отрезков прямых, пересекающихся при 14, 33 и 50 мол.% $TiCl_3OBu$. Вязкость системы проходит через максимум при 41 ± 1% $TiCl_3OBu$. Кривые зависимости электропроводности (исправленной на вязкость) от состава имеют 2 максимума — при 14 и 50% и минимум при 33% $TiCl_3OBu$. Авторы считают, что в системе образуются сольваты состава $TiCl_3OBu \cdot 6BuOH$ и $TiCl_3OBu \cdot 2BuOH$ и димер $(TiCl_3OBu \cdot BuOH)_2$. И. Слоним

20748. **Исследование электролитической диссоциации роданистоводородного аллиланилина в метиловом и этиловом спирте и в водно-диоксановом растворителе. Кирилюк С. С., Мискиджьян С. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1614—1618

Измерена при 20 ± 0,1° электропроводность (λ) р-ров роданистоводородного аллиланилина $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_3H_5 \cdot CNS$ (I) в метиловом и этиловом спиртах и в водно-диоксановом р-рителе (75 мол.% H_2O). Из концентрационной зависимости λ найдены константы диссоциации *K* I в указанных р-рителях; величины $K \cdot 10^{-3}$ соответственно равны 26,40; 3,35 и 1,55. Таким образом, с уменьшением диэлектрич. постоянной р-рителя константа диссоциации I уменьшается. В. Рабинович

20749. **К равновесию гидролиза. Энюстюн** (On hydrolysis equilibrium. Enüstün B. V.), Suomen kemistiseuran tiedonantoja, 1956, 65, № 2, 59—60 (англ.)

Рассмотрен «парадокс», заключающийся в невозможности получить из константы гидролиза k_h для соли слабой к-ты и слабого основания: $K_h = K_w/K_A K_B$ (1), (K_w, K_A и K_B — соответственно константы диссоциации воды, слабой к-ты и слабого основания), выражения для констант гидролиза солей сильной к-ты со слабым основанием и слабой к-ты с сильным основанием, вследствие того, что $K_A = \infty$; $K_B = \infty$ и ур-ние (1) обращается в нуль. По мнению автора, парадокса можно избежать, если для случая сильного основания подставить в ур-ние нейтр-ции вместо основания OH^-, а для случая сильной к-ты — вместо к-ты H_3O^+. K_B для OH^- и K_A для H_3O^+ по определению равны единице. В. П.

20750. **Равновесия ионизации и диссоциации в жидкой двуокиси серы. V. Орто-, мета- и пара-хлор-, а также орто-метилпроизводные трифенилхлорметана при 0,175°. Лихтин, Вигнейл** (Ionization and dissociation equilibria in liquid sulfur dioxide. V. *o*-, *m*- and *p*-chloro and *o*-methyl derivatives of triphenylchloromethane at 0.175. Lichtin Norman N., Vignale Michael J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 579—583 (англ.)

Ранее описанным способом (Lichtin N. N., Glazer H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5537) исследовалась электропроводность трифенилхлорметана и ряда его производных в р-ре SO_2 при 0,175 ± 0,005° и конц-ии от 1000 до 70 000 *л/моль*. Расчетным методом Шедловского (Shedlovsky T., J. Franklin Inst., 1938, 225, 739) определены константы диссоциации (*K*) этих соединений. Диссоциация соединений зависит от характера заместителей в незначительной степени. Делокализация положительного заряда замещ. трифенилкарбониевого иона в р-ре SO_2 происходит, по-видимому, не за счет одного, а за счет двух или трех фенильных ядер. Полученные данные сравниваются с результатами исследования равновесия гидролиза симметричных тризамещенных трифенилкарбониевых соединений в р-ре разб. H_2SO_4 (РЖХим, 1956, 34999; 46506). Часть IV см. РЖХим, 1958, 17164. Б. Каплан

20751. **Константы диссоциации перлолидина и гармола. Перрин** (The dissociation constants of perlolidine and harmol. Perrin D. D.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, B38, № 7, 688—694 (англ.)

На основании спектров поглощения перлолидина (II) (продукта разложения перлолина — алкалоида, выделенного из райграса) и гармола $C_{14}H_{10}ON_2$ в области длин волн 2300—4000 A определены константы диссоциации этих в-в в водн. р-рах при различных pH.

Из полученных данных следует, что П является одноосновным основанием и содержит одну фенольную группу; наиболее вероятная ф-ла П: $C_{12}H_8ON_2$. При 18 ± 1° для константы диссоциации П как основания по ур-нию $П + H_2O \rightleftarrows ПН^+ + OH^-$ найдено $pK_b = 10{,}19$, для константы кислотной диссоциации П $pK_a = 11{,}35$. Для гармола при 21 ± 1° соответственно получено 6,23 и 9,47. В. Рабинович

20752. Константа диссоциации 5-оксиантраниловой и *м*-аминосалициловой кислот. Миякэ (5-Hydroxyanthranil 酸及 m-Aminosalicyl 酸の解離恒數. 三宅可浩), 和歌山醫學, Вакаяма игаку, J.Wakayama Med. Soc., 1955, 6, № 1, 113—118 (японск.)

20753. Константы диссоциации *n*-алкилмеркаптобензойных кислот. Балья, Шанмуганатхан, Варадачари (The dissociation constants of *p*-alkylmercaptobenzoic acids. Baliah V., Shanmuganathan Sp., Varadachari R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1013—1014 (англ.)

Диазотированием *n*-аминобензойной к-ты и р-цией диазониевой соли с этилксантогенатом Na, после нейтр-ции с диметилсульфатом получена с выходом 80% *n*-метилмеркаптобензойная к-та (I). Этим же методом, но с изопропилбромидом вместо диметилсульфата впервые синтезирована *n*-изопропилмеркаптобензойная к-та (II); после перекристаллизации из метанола т. пл. 155—156°, выход ~100%. Потенциометрич. титрованием 0,001 *M* р-ров *n*-алкилмеркаптобензойных к-т в водно-этаноловом (1 : 1) р-ре со стеклянным электродом при 32° определены константы диссоциации K_a. Для I, *n*-этилмеркаптобензойной к-ты и II pK_a равны соответственно 5,66; 5,71 и 5,80. Увеличение K_a с ростом алкильного радикала авторы объясняют уменьшением эффекта гиперконъюгации. И. Слоним

20754. Величина p_aH для метанольных буферных растворов. Перкампус, Кёлер (Die p_aH-Werte methanolischer Pufferlösungen. Perkampus H.-H., Köhler H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 836—840 (нем.)

С помощью водородного и насыщ. к. э. измерен p_aH буферных р-ров Мак-Ильвена (I) (из лимонной к-ты + динатрийфосфата) и Зёренсена (II) (из гликокола + HCl или NaOH), содержащих 10, 30 и 50 об. % метанола. Для I p_aH во всем интервале pH увеличивается при прибавлении метанола; Δp_aH быстро растет с конц-ией спирта C_{CH_3OH} и достигает постоянной величины. Зависимость Δp_aH от C_{CH_3OH} для II в кислой области описывается куб. параболой, т. е. наблюдается максимум при $C_{CH_3OH} = 10$ об. %, минимум при $C_{CH_3OH} = 30$ об. % и снова рост при $C_{CH_3OH} = 50$ об. %. Для II в щел. области прибавление метанола несколько уменьшает p_aH. Сложная зависимость p_aH от C_{CH_3OH} для II объясняется особенностями поведения амфииона гликоколя. Приведены таблицы для буферных р-ров при p_aH от 1,08 до 10,00. И. Слоним

20755. Объяснение влияния метанола на величину p_a H буферного раствора Мак-Ильвена. Перкампус, Кёлер (Zur Deutung des Methanoleinflusses auf die p H-Werte des McIlvaine-Puffers. Perkampus H.-H., Köhler H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 7, 841—844 (нем.)

Изменение p_aH буферного р-ра Мак-Ильвена лимонная к-та (I) + двунатриевая соль фосфорной к-ты (II) при прибавлении метанола (см. пред. реф.) объясняется уменьшением силы к-т в присутствии CH_3OH. Потенциометрич. методом определены значения констант диссоциации I и II при различной конц-ии метанола *C* при 15°. Для первой константы диссоциации I при *C* 0,10, 30, 50 об. % p_aK 2,86; 3,15; 3,59; 3,82; p_cK 2,87; 3,12; 3,53, 3,75; для второй константы диссоциации II при тех же *C* p_aK 6,74, 7,01; 7,42; 7,98; p_cK 6,74; 6,97; 7,49; 8,04. На основании полученных значений p*K* авторы рассчитали p_cH буфера в области pH 2,2—3,4, которые близки к экспериментально полученным p_aH для *C* 10 об. %. При *C* 30 и 50 об.% расхождения больше, что объясняется увеличением коэф. активности a_{H^+} в присутствии метанола. При больших *C* метанола $a_{H^+} > 1$ из-за уменьшения диэлектрич. проницаемости среды. И. Слоним

20756. Изучение тиомочевины и замещенных аналогов тиомочевины методом титрования Бьеррума. Уолтер, Райан, Лейн (A study of thiourea and substituted thiourea analogs by the Bjerrum titration method. Walter J. L., Ryan J. A., Lane T. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5560-5562 (англ.)

Потенциометрическим титрованием по методу Бьеррума определены константы кислой диссоциации тиомочевины и ее алкил- и арилзамещенных. Показано, что при наличии в р-ре окисляющих агентов (хлорная к-та) тиомочевина и ее аналоги окисляются до формамидиндисульфида и его замещенных. Полученные значения pK_a для тиомочевины и мочевины соответственно равны 2,03 и 1,4. В случае алкилпроизводных pK_a возрастает следующим образом: H < аллил < этил < < метил < диэтил. Для арилзамещенных возрастание основности pK_a происходит в следующем ряду: *м*-толил < *n*-толил < *o*-толил < дифенил. На основании данных титрования авторы предполагают, что константы устойчивости комплексов с медью, кобальтом и никелем должны быть равны 3,5—4. Е. Ипполитов

20757. Явление диффузии в ассоциатах. Канэко, Китамура, Хосокава (會合分子の擴散について. 金子曾政, 北村一夫, 細川幸雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1023—1026 (японск.)

Определены коэф. диффузии ($D \cdot 10^7$) масла камелии в ацетоне при 20° и конц-ии 1, 10, 20 и 30%, соответственно равные 25, 18, 14 и 11. Зависимость *D* от конц-ии обсуждена в свете мол. ассоциации.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 11, 7805. T. Katsurai

20758. Кажущиеся плотности некоторых олефиновых полисульфонов. Объемные изменения при смешении олефинов с двуокисью серы. Айвин (The apparent densities of some olefin polysulfones: Volume changes on mixing olefins with sulfur dioxide. Ivin K. J.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 228-230 (англ.)

Рассчитаны кажущиеся значения плотностей смесей олефинов (I) с двуокисью серы (II) и сравнены с найденными экспериментально. Для расчета использованы величины объемных изменений, сопровождающих образование полисульфонов в смесях I и II, и значения плотностей чистых I и II. Различия между рассчитанными и экспериментально найденными плотностями обусловлены неидеальностью взаимодействия I — II. Определены зависимости объемных изменений от мол. доли для олефина в смеси для систем II-бутен-1, II-гексен-1, II-*цис*-бутен-2, II-*транс*-бутен-2, которые свидетельствуют о более энергичном комплексообразовании в случае 1-олефинов. В. Кабанов

20759. Новые растворители для определения молекулярного веса по методу Раста. Адати, Сакураи (Rast 分子量測定法の一 新溶媒につ いて. 足立龍久夫, 櫻井松美), 金澤大 學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 52—5 (японск.; рез. англ.)

Оксим камфоры (I) получен синтезом камфоры и гидроксиламина с последующей рекристаллизацией (3—4 раза) из этилового спирта. Константа моляльной депрессии I равна 23 и вполне достаточна для обычных целей. Показано, что I является хорошим р-рителем при определении мол. веса методом Раста. Chem. Abstrs, 1957, № 5, 3243. Н. К.

См. также: Растворимость 20601, 20638, 20640. Термохимия р-ров 20587, 20593, 20595. Диффузия 20526, 20846. Структура и исслед. состава веществ в р-рах 20396, 20419, 20422, 20578. Гидролиз 20670, 20909. Твердые р-ры 20493. Расплавы 20537

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

20760. **Растворы соляной кислоты, содержащие двуокись кремния. Часть I. Измерение электропроводности и чисел переноса. Хуссейн-Садек, Сассон-Абухарун** (Hydrochloric acid solutions containing silica. Part I. Conductivity and transport number measurements. Hussein Sadek, Sasson Abouharoun), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 6, 443—447 (англ.)

Исследована электропроводность (Э) и числа переноса подкисленных HCl р-ров NaOH (отношение NaOH : HCl = 0,8 : 1; 0,88 : 1; 0,92 : 1; 0,96 : 1, р-р разбавлялся до 0,05 н. по Cl^-), содержащих различные кол-ва низкомолекулярной двуокиси кремния (отношение $SiO_2 : Na_2O$ равно 1 : 1; 1,5 : 1; 2 : 1; 2,33 : 1). При постоянном отношении NaOH : HCl Э линейно падает с ростом содержания SiO_2; число переноса Cl^- в присутствии SiO_2 (0,552—0,562) на 5% меньше, чем в соответствующих р-рах, свободных от SiO_2. Эффект снижения Э объяснен адсорбцией ионов H^+ и Cl^- на поверхности SiO_2 (Sadek, J. Indian Chem. Soc., 1952, **29**, 507). А. Чемоданов

20761. **Равновесие ионизации и диссоциации в жидкой двуокиси серы. VI. Гексафенилэтан. Лефтин, Лихтин** (Ionization and dissociation equilibria in liquid sulfur dioxide. VI. Hexaphenylethane. Leftin Harry P., Lichtin Norman N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2475—2480 (англ.)

Изучалось влияние чистоты растворенного в-ва, света и кислорода на электропроводность (Э) р-ров гексафенилэтана (I) в жидкой SO_2 при 0—8,9° при больших разбавлениях. Установлено, что р-ры, приготовленные в отсутствие кислорода и в темноте не проводят ток; показано, что Э этих р-ров возникает в результате воздействия на них света или кислорода. Э р-ров, содержащих кислород, не меняется при облучении светом, в то время как Э чистого р-ра при действии света непрерывно увеличивается. Из сравнения значений Э частично окисленных р-ров I с Э р-ров $[(CH_3)_4N]_2SO_4$ в жидкой SO_2 при 0,1° при различных разбавлениях вытекает, что в 1-м случае образуется 1,2-электролит. Результаты данной работы позволяют объяснить изученные ранее свойства р-ров гексаарилэтанов в SO_2. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 20750. Б. Марков

20762. **Измерение числа переноса иона Ca^{2+} в расплаве $CaO—P_2O_5$. Малкин В. И., Шварцман Л. А.**, В сб.: Физ.-хим. основы произ-ва стали. М., АН СССР, 1957, 433—437. Дискусс., 505—512

См. РЖХим, 1956, 12512

20763. **Невизуальный метод определения чисел переноса в чистых расплавленных солях. Дьюк, Кук** (A nonvisual method for transport numbers in pure fused salts. Duke Frederick R., Cook James P.), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **32**, № 1, 35-37 (англ.)

Для определения чисел переноса в расплавах $AgNO_3$ использовался в качестве ячейки стержень из пористого неглазурованного фарфора, который пропитывался $AgNO_3$ и помещался в печь. После пропускания тока стержень охлаждался и разделялся на 2 части — анодную и катодную, которые измельчались и анализировались на содержание Ag и NO_3. Определены числа переноса ионов Ag^+ 0,77 и NO_3^- 0,23. Б. Лепинских

20764. **Электродиффузия в сплаве калий-натрий. Дракин С. И., Мальцев А. К.** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2036—2041 (рез. англ.)

Разработан метод исследования процесса переноса компонентов в металлич. сплавах при пропускании через них постоянного тока (электродиффузия) (РЖХим, 1954, 47871). Сплав Na с K помещали в спиральную стеклянную трубку (внутренний диам. 1,5—3 *мм*) и при 100° в течение 300—400 час. вели электролиз при силе тока 1,5—2 *а*. Изменение состава сплава вдоль трубки со временем контролировали путем измерения уд. электропроводности между Pt-электродами. В сплавах с содержанием Na < 48% последний диффундирует к аноду, при бо́льших конц-иях Na к аноду диффундирует K. По мнению авторов, значительное возрастание коэф. электродиффузии в области разб. р-ров свидетельствует о возможности использования метода для получения сверхчистых металлов. В. Любимов

20765. **Графики зависимости электродного потенциала от pH и их применение. I, II. Мориока** (電位-pH 圖(Potential-pH Diagram)とその應用.I-2.森岡進), **日本金屬學會誌,** Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 10, A-199—A-204; № 11, A-225—A-229 (японск.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. Л.

20766. **Дзета-потенциал бромистого серебра в присутствии различных веществ, применяемых в фотографии. Лю-Валле, Джэксон** (The zeta potential of silver bromide in the presence of various substances of photographic interest. LuValle James E., Jackson Juanita M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 9, 1216—1222 (англ.)

Путем измерения скорости электрофореза определены дзета-потенциалы (ζ) частиц золя AgBr в присутствии ионов Ag^+ (при различных pH), оптич. сенсибилизаторов, желатины, четвертичных аммониевых солей и других в-в, которые могут присутствовать в р-ре при фотографич. проявлении. Зависимость ζ от конц-ии в-в, адсорбирующихся на колл. частицах, выражается ур-нием типа изотермы адсорбции Лэнгмюра. С. Майрановский

20767. **Релаксационные методы в электрохимической кинетике. Делаэ** (Les méthodes de relaxation en cinétique électrochimique. Delahay Paul), J. chim. phys. et phys.— chim. biol., 1957, **54**, № 5, 369—377 (франц.)

Обзор. Рассмотрены теоретич. основы и эксперим. результаты потенциостатич., гальваностатич. и переменноточного методов изучения кинетики различных электродных процессов и адсорбционных явлений на электродах. И. Зайденман

20768. **Электрохимические процессы, протекающие при пропускании переменного тока. I, II. Тадзима, Баба** (非直流電流による電解反應.1-2.田島榮,馬場宣良), **電氣化學,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 9, 398—403; № 10, 449—456 (японск.)

Обзор. Библ. 63 назв.

20769. **Хронопотенциометрия, ступенчатые кривые потенциал — время для произвольного числа восстанавливающихся веществ. Камбара, Тати** (Chronopotentiometry — stepwise potential — time curves for an arbitrary number of reducible species. Kam-

bara Tomihito, Tachi Isamu), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1405—1407 (англ.)

Выведено выражение для кривой зависимости потенциала от времени при электролизе с постоянной силой тока (хронопотенциометрия) для произвольного числа обратимо восстанавливающихся в-в. Выведены ур-ния для переходного времени τ любой ступени (любого в-ва), а также ур-ние для τ в случае, когда сила тока изменяется со временем. Полученные ур-ния для частного случая двух в-в согласуются с выведенными ранее. С. Майрановский

20770. **Электроосаждение на металлические усы.** Вермилиа (Electrodeposition onto metal whiskers. Vermilyea D. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 814—815 (англ.)

С целью проверки роли дефектов поверхности изучено электроосаждение Cu на тонкие металлич. нити (усы) диам. в несколько микрон из 1 н. $CuSO_4$ + 0,1 н. H_2SO_4 в инертной атмосфере. При данном перенапряжении (П) величина плотности тока всегда меньше на нитях меньшего диаметра. На нитях диам. > 10 μ происходит равномерное осаждение при П 10—15 *мв*, как на обычной Cu-проволоке, а при других П плотность тока меньше и осадок неравномерен. Меньшие нити часто совсем не растут даже при П 100 *мв*, а при бо́льшем П рост происходит неравномерно с образованием шишек, которые растворяются при анодной поляризации. З. Соловьева

20771. **Изучение анодного растворения и потенциалов сплавов меди с селеном.** Клочко М. А., Миронова М. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2235—2238

Сплав, по составу соответствующий соединению Cu_2Se, имеет в 1 н. $CuSO_4$ равновесный потенциал *E*, превышающий *E* для чистой Cu на 62,5 *мв*. Анодная поляризационная кривая (ПК), полученная со сплавом, содержащим 1,97% Se (эвтектика), в 1 н. HCl имеет 2 излома, отвечающих растворению Cu в виде Cu^+ и Cu^{2+}. На ПК для Cu_2Se также имеется 2 излома, но при потенциалах, превышающих соответствующие величины для эвтектики на 240 и 90 *мв*. В 1 н. H_2SO_4 и 1 н. HNO_3 ПК имеют по одному излому. При анодной поляризации сплавов, близких по составу к эвтектике, в 1 н. HCl, H_2SO_4 и HNO_3 растворяется только Cu, тогда как сплавы, по составу близкие к Cu_2Se, переходят в р-р со своим составом; Se переходит в шлам. При хим. растворении сплавов в этих к-тах образуется осадок, близкий к Cu_2Se независимо от состава исходного сплава. Г. Тедорадзе

20772. **Форма связи селена в анодном шламе, остающемся после рафинировки меди.** Бастиус, Лисснер (Die Bindungsform des Selens im Anodenschlamm der Kupferelektrolyse. Bastius H., Lissner A.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1-2, 111—117 (нем.)

Опытные данные по выщелачиванию анодного шлама после рафинировки Cu показывают, что Se присутствует в шламе в виде Ag_2Se, тогда как из проведенных авторами термодинамич. расчетов следует, что Se находится в исходной технич. Cu в виде Cu_2Se. Это, противоречие, по мнению авторов, объясняется тем, что Cu_2Se во время электролиза разлагается и образовавшийся свободный Se взаимодействует с мелкораздробленным Ag, находящимся в шламе. Г. Тедорадзе

20773. **Химические и электрохимические свойства $FeSn_2$.** Каверт, Улиг (Chemical and electrochemical properties of $FeSn_2$. Covert Roger A., Uhlig Herbert), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 9, 537—542 (англ.)

Измерялись микропотенциалы (E_M) и микротвердость Fe, Sn и $FeSn_2$, полученного на границе Fe- и Sn-фаз в виде тонкого слоя методом погружения Fe и Sn при 465°. Измерения проводились в р-ре (4% NaCl + HCl) (I) при pH 2 в атмосфере N_2. Кроме того, измерялись коррозионный потенциал ($E_к$) и перенапряжение водорода (η) образцов Sn и $FeSn_2$ в I и в 0,1 *M* лимонной к-те (II) в атмосфере H_2. Найдено, что $FeSn_2$ обладает наибольшей твердостью. Значения $E_м$ и $E_к$ согласуются друг с другом, а при сопоставлении с данными Штерна для Fe (РЖХим, 1956, 77717) показывают, что Sn является наиболее, а $FeSn_2$ наименее активной фазой. Постоянные *a* и *b* ур-ния Тафеля в I для $FeSn_2$ равны 0,76; 0,10, а для Sn 1,10; 0,14. Расчет скорости коррозии $FeSn_2$ из $E_к$ и η дает значения 5,2 и 6,6 *мг/дм²сутки* для I и II. Г. Флорианович

20774. **Существование фладе-потенциала на железе, ингибированном ионами типа XO_4^{n-}.** Картледж, Симпсон (The existence of a Flade potential on iron inhibited by ions of the XO^{n-} type. Cartledge G. H., Sympson R. F.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 973—980 (англ.)

Исследовалась активация Fe (запассивированного в аэрированных р-рах ингибиторов (И) типа XO_4^{n-}) с помощью Na_2SO_4 (до 7·10⁻² н.) при pH 5,5—7. В качестве И применялись 2=5·10⁻³ н. Na_2MoO_4, 5·10⁻⁴... 2·10⁻³ н. Na_2WO_4, ~10⁻³ н. $KTcO_4$ и 1—4·10⁻³ н. K_2CrO_4. Регистрировались кривые изменения потенциала E Fe во времени *t* после прибавления Na_2SO_4 в р-рам И с выдержанным в них длительное время электродом. На кривых (*E*, *t*) наблюдались задержки *E*, средние значения которых для всех И линейно зависят от pH и близки к значениям фладе-потенциала (E_F), рассчитанным по ф-ле E_F = 338—58,2 pH, (н. насыщ. к. э.). Сделан вывод, что пассивация с помощью исследованных И наступает вследствие образования пленок на поверхности Fe, причем эти пленки после такой же характер, как и в случае Fe, запассивированного анодной поляризацией или в HNO_3. Г. Флорианович

20775. **Механизм реакции выделения водорода на палладии. IV. Электрохимическая кинетика системы α-палладий — водород в кислых растворах.** Хор, Шулдинер (Mechanisms of hydrogen producing reactions on palladium. IV. Electrochemical kinetics of the α-palladium — hydrogen system in acid solutions. Hoare James P., Schuldiner Sigmund), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 9, 564—568 (англ.)

Исследовано катодное выделение и анодная ионизация водорода на α-Pd, являющемся диафрагмой (Д) в ячейке из тефлона; одновременно поляризовались обе стороны Д; одна — катодно, другая — анодно. Измерялись катодные и анодные поляризационные кривые (ПК) в насыщенных H_2 р-рах 2 н. H_2SO_4, 0,3 н. H_2SO_4 + 0,7 н. Na_2SO_4 и 0,1 н. H_2SO_4 + 1 н. Na_2SO_4 при различных толщинах (δ) Д. Изменение δ практически не влияет на ПК. При малых *i* катодные и анодные ПК линейны и наклоны их зависят от pH по ур-нию $-(di/d\eta)_{i\to 0} = a - b\mathrm{pH}$, где *a* = 0,134 и *b* = 0,061. При больших *i* катодные ПК подчиняются ур-нию Тафеля с коэф. наклона сначала 0,03 или 0,04 *в* (в зависимости от pH), а затем 0,12 *в*. Из сравнения *a* и *b* для α-Pd со значениями *a* и *b* для β-Pd (4,07 и 1,96) сделан вывод о пониженной каталитич. активности α-Pd по сравнению с β-Pd. На основании полученных результатов для каждого участка ПК дается оценка доли тока, идущей на перенос протонов из одной части ячейки в другую. Выводы подтверждаются измерениями анодных ПК на Д, катодная сторона которой покрыта полиэтиленом. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 22508. Г. Флорианович

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

в Sn
+ HCl)
рялись
е водо-
монной
ладает
асуль-
инными
ывают,
тивной
т $FeSn_2$
корости
5,2 в
анович
железе,
леда,
on iron
ledge
957, 61,

нного и
XO_4^{n-})
. В ка-
10^{-4}—
0^{-3} в
потен-
a_2SO_4 и
време
держи
йно за-
нциал
H, (на-
мощью
овани
носят
ирова-

анович
ода и
истем
Хор
oducin
etics o
lution
n d),
англ.)
ионн
рагмо
ризов
аноди
ионн
$_4$, 0,3
SO_4 п
тическ
нодн
ур-ни
61. П
Тафе
висим
и b д
96) с
ги α-
ных р
ка до
час
ерени
котор
РЖХи
анов

20776
По
зап
of
cat
I.
(ан
Исс
масси
выкл
ной п
тодны
буфер
$1 \cdot 10^{-}$
(η, lg
~0,04
0,12 в.
разны
приме
дит по
20777.
ние
ной
tóár
kéns
Im
(вен
Иссл
жения
H_2SO_4
ложен
у поте
нимум
равна
9 н. Н
ственно
ременн
дич. о
ся пов
20778.
марг
Сб.
ин-та
В на
окисля
нию а
устойч
нонил
ние Mn
может
р-рах (
0,03 мг
20779.
свинц
na in
A. N.
34, №
Изуча
Pt-элек
Pb с до
зовании
примес
Pt — то
нено н
HCOO
→ 2H+
PbO_2 ~
заметно
20780.
I. Вл
лени

20776. Исследования по химии теллура. Часть I. Поведение теллура при катодной и анодной поляризации. Кхалифа, Исса (Studies in the chemistry of tellurium. Part I. The behaviour of tellurium on cathodic and anodic polarisation. Khalifa H., Issa I. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 2, 87—92 (англ.)

Исследовано изменение во времени t потенциала E массивного Te-электрода при катодной поляризации, выключении поляризующего тока, последующей анодной поляризации и выключении тока. Сняты также катодные поляризационные кривые в 0,01—5 н. H_2SO_4, в буферных р-рах с pH 3—12 и в 0,1 н. NaOH при i $1 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4}$ *а/см²*. Коэф. наклона (b) прямых (η, $\lg i$) независимо от природы аниона составляет $\sim$0,04 *в*, в H_2SO_4 при $i > 1-2 \cdot 10^{-4}$ *а/см²* $b = 0,07-0,12$ *в*. Значения b, определенные из кривых (E, t) при разных i, несколько выше, что объяснено влиянием примесей. Судя по величине b, выделение H_2 происходит по электрохим. механизму. Л. Крищталик

20777. Влияние переменного тока на перенапряжение кислорода на платиновом аноде в растворе серной кислоты. I. Эрдеи-Груз, Шафарик (Váltóáram hatása az oxigéntúlfeszültségre platina anódon kénsavoldatban. I. Erdey-Grúz Tibor, Safarik Imre), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 9, 237—242 (венг.; рез. англ.)

Исследована зависимость кислородного перенапряжения на гладкой Pt при i от 10^{-5} до 1 *а/см²* в 2 н. H_2SO_4 и 9 н. H_2SO_4 от частоты (ν) дополнительно наложенного переменного тока (50—20 000 *гц*). С ростом ν потенциал Pt (при заданном i) проходит через минимум, глубина которого при $i = 10^{-5} - 10^{-2}$ *а/см²* равна 0,05—0,06 *в* для 2 н. H_2SO_4 и 0,32—0,36 *в* для 9 н. H_2SO_4, а при $i = 1$ *а/см²* уменьшается соответственно до 0,03 *в* и нуля. Деполяризующее действие переменного тока связано, по мнению авторов, с периодич. окислением Pt и восстановлением образовавшихся поверхностных окислов. А. Чемоданов

20778. Анодное окисление иона двухвалентного марганца в водных растворах. Савальский С. Л., Сб. научн. тр. Северо-Кавказск. горно-металлург. ин-та 1957, вып. 14, 224—226

В насыщ. водн. р-рах $KHSO_4$ и $NaHSO_4$ ион Mn^{2+} окисляется до MnO_4^- на Pb- или C-анодах. По мнению автора, в р-ции участвуют соответственно неустойчивые соединения Pb^{4+} и поверхностные соединения углерода типа надкислот. На Al-аноде окисление Mn^{2+} не наблюдалось. Цветная р-ция на Pb-аноде может использоваться для обнаружения Mn^{2+} в разб. р-рах (до 0,15 *мг/л*, в присутствии дифениламина — до 0,03 *мг/л*). А. Чемоданов

20779. Анодные явления при электролизе формиата свинца. Каппанна, Деваган (Anodic phenomena in the electrolysis of lead formate. Kappanna A. N., Dewagan A. S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 439—442 (англ.)

Изучались процессы, протекающие на Au- и Pt-электродах при электролизе 0,059—0,073 *M* $(HCOO)_2Pb$ с добавками HCOONa и HCOOH. При анодном образовании PbO_2 на Au газовыделение (CO_2 с небольшой примесью O_2) начинается при $i = 5$ *ма/см²*, а на Pt — только при $i = 15$ *ма/см²*. Образование CO_2 объяснено накоплением на поверхности анода радикалов HCOO и протеканием гетерог. р-ции $Pb^{4+} + 2HCOO \rightarrow 2H^+ + 2CO_2 + Pb^{2+}$. Анодный выход по току (ВТ) $PbO_2 \sim 99\%$; ион $HCOO^-$ не влияет на ВТ, а HCOOH заметно снижает ВТ. И. Киселева

20780. Электросинтез *о*-фенилендиамина. Сообщение I. Влияние материала катода на электровосстановление *о*-нитроанилина. Тер-Минасян Л. Е., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 3, 173—180 (рез. арм.)

Изучалось влияние материала катода (К) на выход по в-ву (ВВ) и по току (ВТ) *о*-фенилендиамина при электролитич. восстановлении *о*-нитроанилина при 40° (i на К 10 *а/дм²*) в р-ре 200 *мл* C_2H_5OH + 200 *мл* 4%-ного р-ра NaOH + 22,1 *г* *о*-нитроанилина. Максим. ВВ (94%) и ВТ (87%) получены с К из Pb, несколько меньшие — с Cu и Hg, что автор объясняет высоким перенапряжением водорода на Pb и Hg, а также каталитич. действием Cu и Pb-губки, образующейся при электролизе. В случае К из Zn, графита, Sn, Fe, Ni и Pt ВВ колебался от 71 до 78%, а ВТ — от 60 до 72%. С Кругликов

20781. Электрохимическое окисление β-пиколина. Хомяков В. Г., Кругликов С. С., Изгарышев Н. А., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 557—559

Исследовано влияние условий электролиза на выход по в-ву (ВВ) и выход по току (ВТ) никотиновой к-ты (I) при электроокислении β-пиколина (II) на Pb-аноде в 3—25 н. H_2SO_4. II извлекался из пиколиновой фракции в виде соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot 2C_6H_7N$. С увеличением кол-ва пропущенного электричества (Q) ВВ проходит через максимум (при Q = 150—200% от теоретич.) и затем снижается из-за дальнейшего окисления I. Аналогично изменяется ВТ (максим.— при Q = 100%). Изменение i от 1 до 10 *а/дм²* и конц-ии II от 1 до 3,5 *M*, а также введение в анолит небольших кол-в солей Mn(2+) и Cr(3+), практически не влияют на выход I. При повышении т-ры от 30—40 до 80° ВТ и ВВ снижаются. Высокие ВВ (59—65%) и ВТ (42—51%) получены в 11—17 н. H_2SO_4. С. Кругликов

20782. Электродные реакции галоидных метилов. Хаш (Electrode reactions of the methyl halides. Hush N. S.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 734—738 (англ.)

Рассмотрен процесс электрохим. разрыва связи углерод — галоид в галоидометилах $RX + e \rightarrow R^{\cdot} + X^-$ (a), и из термодинамич. данных рассчитаны нормальные электродные потенциалы (E_0) этой системы и их температурная зависимость. Для X — Cl, Br и J при 25° E_0 (н. в. э.) в водн. р-ре равны соответственно —0,77, —0,74 и —0,77 *в*; dE_0/dt (*мв* на градус) равны соответственно —0,56, —0,52 и —0,35. Исходя из рассчитанных E_0 и опытных полярографич. данных (полученных для р-ра этанол — вода 1 : 1) определены константы скорости р-ций (a) при равновесном потенциале, оказавшиеся равными для X — Cl, Br и J соответственно $7 \cdot 10^{-9}$; $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ *см/сек*. Обсуждена природа замедленной стадии р-ции (a), а также влияние сольватации и адсорбции исходного и конечного продуктов. С. Майрановский

20783. Электролиз растворов перхлоратов в ацетонитриле. Шмидт, Ноак (Elektrolysen von Perchloraten in Acetonitril. Schmidt Hans, Noack J.), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 638 (нем.)

При электролизе р-ра $AgClO_4$ в CH_3CN на Pt-аноде образуется $HClO_4$ с выходом по току, равным единице, что позволяет получать р-ры $HClO_4$, не содержащие воды. Предполагается механизм $ClO_4^- \rightarrow ClO_4 + e$; $ClO_4 + CH_3CN \rightarrow HClO_4 + CH_2CN$; $2CH_2CN \rightarrow NC-CH_2-CH_2-CN$. Ta-электрод растворяется при анодной поляризации в ацетонитрильных р-рах $AgClO_4$. Измерения с использованием переменного тока показали, что время существования радикала $ClO_4 < 0,01$ сек. Г. Тедорадзе

20784. Получение титана электролизом расплавленных солей. I. Предварительные исследования в ячейках с диафрагмой. Алперт, Шулц, Салливан (Electrolytic preparation of titanium from fused salts. I. Preliminary electrolytic studies with diaphragmed cells. Alpert Marshall B., Schultz

Frank J., Sullivan William F.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 9, 555—559 (англ.)

Изучались условия получения металлич. Ti электролизом расплавов $TiCl_3$-LiCl-KCl и $TiCl_3$-$SrCl_2$-NaCl в кварцевых ячейках при 400—900° в атмосфере очищ. Ar. Катод (Ni-стержень) погружался в расплав непосредственно, а графитовый анод — в алундовой диафрагме. При $i = 0{,}1$—0,2 *а/см²* выход по току 80—90%. На процесс электролиза заметно влияет степень восстановленности электролита ($TiCl_2/TiCl_3$), состав и перемешивание расплава, а также плотность тока; изменение т-ры в пределах 400—900° сказывается незначительно. Б. Лепинских

20785. Исследование гальванических элементов с твердыми электролитами. Киуккола, Вагнер (Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. Kiukkola Kalevi, Wagner Carl), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 6, 379—387 (англ.)

Для определения мол. стандартных свободных энергий образования ΔF° CoO (I), NiO (II), Cu_2O (III), Ag_2S (IV), Ag_2Se (V), PbS (VI) и некоторых фаз системы Ag — Te (VII) при высоких т-рах измерены э.д.с. *E* гальванич. элементов с твердыми электролитами (ТЭ). При определении ΔF° **I, II, III** ТЭ служил твердый р-р ZrO_2 и CaO, в случае **IV, V** и **VII** применялся ТЭ AgJ. Для **VII** изучался элемент Ag | AgJ | (Ag-Te); на графике зависимости *E* от величины отношения Ag : Te обнаруживаются 3 области с различными *E*, соответствующими трем фазам системы **VII**. С. И.

20786. О методах оценки полярографических результатов. Шпаньяр, Кевеи, Кисел (Polarográfiás eredmények kiértékelési módszerei. Spanyár Pál, Kevei Jánosné, Kiszel Józsefné), Élelm. ipar, 1955, 9, № 11, 326—332 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Разобран способ полярографич. определения конц-ии в-ва путем полярографирования р-ров с добавками этого же в-ва известных конц-ий. Установлено, что лучшие результаты получаются при дополнительном полярографировании также и добавляемых р-ров. Указано на возможность определения очень низких конц-ий в-в. С. Майрановский

20787. Механизм поляризации при полярографировании простых ионов никеля и кобальта. Турьян Я. И., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 3, 631—634

В продолжение работы (РЖХим, 1956, 6494) изучено влияние природы и конц-ии (*C*) индифферентных электронов (ИЭ) ($NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2SO_4, $Ca(ClO_4)_2$, $Ca(NO_3)_2$) на полярографич. поведение Ni^{2+} и Co^{2+}. Показано, что Ni^{2+} дает волну, для которой функция $[E, \lg(i/(i_{(\text{пр})}-i))]$ — прямая с коэф. наклона ~ 70 *мв*, что отвечает коэф. переноса $\alpha = 0{,}42$; для Co^{2+} график $[E, \lg(i/i_{(\text{пр})}-i)]$ имеет излом в точке $E_{1/2}$. $E_{1/2}$ волны Ni^{2+} и Co^{2+} не зависит от конц-ии Ni^{2+} и Co^{2+}, но с ростом *C* становится отрицательнее, почти пропорционально $\ln C$; двухвалентные катионы ИЭ изменяют $E_{1/2}$ сильнее, чем одновалентные, природа анионов на $E_{1/2}$ не влияет. Показано, что необратимость восстановления Ni^{2+} может быть объяснена на основе теории замедленного разряда. Отмечено резкое снижение константы диффузионного тока Ni^{2+} при $C = 1{,}0M$. С. М.

20788. Полярография магния. Дьёрбиро, Поош, Прост (Die Polarographie die Magnesiums. Győrbíró K., Poós L., Proszt J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1-4, 27—36 (нем.; рез. англ.)

При исследовании осциллографич. кривых (*v, t*), полученных на капельном Hg-электроде для р-ра Mg^{2+} в 0,7 *M* $(CH_3)_4NCl$, найдено, что Mg^{2+} дает обратимую ступень при —2,55 *в*. Полярограммы этого же р-ра, снятые на усовершенствованном (РЖХим, 1956, 61824) струйчатом электроде (СЭ), имеют вид обычных волн без максимума (М). Высота этих волн пропорциональна конц-ии Mg^{2+} при *c* от $5\cdot10^{-4}$ до $3\cdot10^{-3}$ *M*; при $c > 3\cdot10^{-3}$ *M* на волнах появляется М, величина которого уменьшается с сокращением длины СЭ. Волна на СЭ наблюдается при pH 5—9,5; $E_{1/2}$ не зависит от pH (—2,59 *в* по норм. к. э.). По мнению авторов, М на волнах Mg^{2+} обусловлен увеличением конц-ии Mg^{2+} у поверхности электрода за счет разложения водой амальгамы Mg, образующейся при электролизе. С. Майрановский

20789. О полярографических максимумах щелочноземельных металлов. Мёйрер, Штаккельберг (Über die polarographischen Maxima der Erdalkalien. Meurer E., Stackelberg M. V.), Leybold polarogr. Ber., 1956, **4**, № 4, 200—201 (нем.)

Показано, что при максимумах (М), появляющихся на полярографич. волнах ионов щел.-зем. металлов (ЩЗМ), на поверхности капельного электрода (у шейки капли) наблюдается выделение пузырьков H_2, которое внезапно прекращается с повышением катодного потенциала (при этом ток резко падает до значения диффузионного тока). Поверхностноактивные в-ва не влияют на эти М. Величина М убывает в ряду Mg, Ca, Sr, Ba (фоном служил $(CH_3)_4NOH$). Высказано предположение, что выделение H_2 связано с промежуточным образованием ионов типа Ca^{+}. С. М.

20790. Механизм двухступенчатого полярографического восстановления H_2O_2 в некоторых растворах. Мердок, Ван-Рейсселберге (Mechanism of the two-step polarographic reduction of hydrogen peroxide observed in certain media. Murdock Gordon A., Van Rysselberghe Pierre), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 543—548. Discuss., 548—549 (англ.)

Приводится теоретич. объяснение наблюденного ранее эффекта расщепления полярографич. волны восстановления H_2O_2 в р-рах $MgCl_2$ и щелочей на 2 волны. Суммарная высота этих волн всегда постоянна и соответствует конц-ии H_2O_2 в р-ре. Отношение высот 1-й и 2-й волн колеблется от 0,1 до 0,75 в зависимости от состава р-ра. Предполагается, что 1-я волна обусловлена стадией $H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH^-$, причем часть свободных радикалов OH при этом же потенциале восстанавливается дальше до OH^-. Остальная часть радикалов OH вступает в р-ции $OH + OH \rightarrow H_2O_2$, $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ и $OH + 2H_2O_2 \rightarrow H_2O_3 + H_2O$. HO_2 и H_2O_3 восстанавливаются при более отрицательном потенциале и образуют 2-ю волну. И. Яблокова

20791. Полярография феррицианид-иона в отсутствие постороннего электролита. Кивало (Polarography of the ferricyanide ion in the absence of inert electrolyte. Kivalo P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 8, 1126—1127 (англ.)

Полярограммы восстановления $Fe(CN)_6^{3-}$ без добавок инертного электролита осложнены полярографич. максимумами от —0,5 до —0,6 *в* (насыщ. к. э.); при более отрицательных *E* наблюдаются постоянные предельные токи (ПТ), заниженные по сравнению с истинными диффузионными токами и линейно зависящие от $\sqrt{h}$ (*h* — высота Hg-столба). Добавки $NaClO_4$ повышают ПТ $Fe(CN)_6^{3-}$ и подавляют максимум. Результаты объясняются влиянием миграционных токов, наличие которых в данном случае приводит к снижению ПТ. Г. Флорианович

20792. Полярографические свойства осмия. I. Восьмивалентное состояние. Мейтс (Polarographic characteristics of osmium. I. The + 8 state. Meites Louis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4631—4637 (англ.)

Изучено полярографич. поведение Os(8+) в различных р-рах на капельном и на стационарном Hg-электродах. Четкие волны Os можно получить или в разбавленных, или в очень конц. р-рах индифферентного электролита. В щел. р-рах Os(8+) дает 3 волны восстановления (В), высоты которых относятся как 2:2:1 и отвечают последовательному В Os(8+) → Os(6+) → Os(4+) → Os(3+), что подтверждено кулонометрич. электролизом (Э). В буферных р-рах с pH < 5 В Os(8+) протекает в 2 ступени (до Os(3+)) с промежуточным образованием Os(4+). В сильнокислых р-рах В Os(8+) протекает сразу до Os(3+). В ряде р-ров вслед за волнами В наблюдаются каталитич. волны водорода, а некоторые ступени В имеют адсорбционную природу. Указано, что в присутствии KCN Os(8+) химически восстанавливается до Os(6+), который уже дает 2 волны В: Os(6+) → Os(3+) → Os(2+); эти волны наиболее удобны для полярографич. определения Os. С. Майрановский

20793. Полярографические исследования комплексов металлов. V. Этилендиаминовые комплексы кадмия, никеля и цинка. Моринага (Polarographic studies of metal complexes V. Ethylenediamine complexes of cadmium, nickel and zinc. Morinaga Kenichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 793—799 (англ.)

Исследовано полярографич. поведение комплексов (К) Cd^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} с этилендиамином (En) в 0,1 н. KNO_3. Найдено, что $i_{пр}$ восстановления во всех случаях пропорционален $\sqrt{h}$ (h — высота столба Hg) и обратно пропорционален вязкости р-ра, изменяющейся при изменении конц-ии En (C). $E_{1/2}$ волн становятся отрицательнее с ростом C. Для К Cd^{2+} и Zn^{2+} зависимости E от $\lg[i/(i_{пр}-i)]$ представляют собой прямые с коэф. наклона, равными соответственно 31,6 и 34,2 *мв*. Для К Ni^{2+} зависимость E от $\lg[i/(i_{пр}-i)]$ линейная лишь вблизи $E_{1/2}$, причем коэф. наклона падает с ростом C. Волна К Cd^{2+} обратима и $E_{1/2} = -0{,}934-0{,}096\lg C$ (по насыщ. к. э.); К имеет в основном состав $[CdEn_3]^{2+}$. К Ni^{2+} и Zn^{2+} дают необратимые волны; их поведение рассмотрено на основе развитой ранее теории (РЖХим, 1957, 22520). Для К Ni^{2+} показано, что в р-ре имеется $[NiEn_3]^{2+}$, диссоциирующий у поверхности электрода до $[NiEn_2]^{2+}$, который и разряжается. Значения α (коэф. переноса) растут, а k_f^0 (скорость прямого электродного процесса при E н. в. э.) падают с ростом C. При $C = 1M$ $\alpha \approx 0{,}5$ и $\lg k_f^0 \approx -16{,}8$. Для К Zn^{2+} $\alpha \approx 0{,}86$ (не зависит от C). Показано, что в р-ре имеется главным образом $[ZnEn_3]^{2+}$ диссоциирующий у электрода до $[ZnEn]^{2+}$; при $C = 1M$ $\lg k_f^0 \approx -31$. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 10726. С. М.

20794. Деполяризация ртутного капельного электрода взвесями нерастворимых веществ. II. Суспензии сернистого железа, кобальта и никеля. Мицка (Depolarisace rtutové kapkové elektrody suspensemi nerozpustných látek. II. Suspense sirníku železnatého, kobaltnatého a nikelnatého. Micka Karel), Chem. listy, 1957, **51**, № 2, 233—242 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1400—1410 (нем.; рез. русск.)

В свежеприготовленных суспензиях (С) FeS, CoS и NiS в 0,5 *M* NH_4Cl на капельном Hg-электроде наблюдается каталитич. ток выделения H_2 в форме резкого максимума. Значение тока зависит от промежутка времени с момента приготовления С. Максимум тока наблюдается при E от —1,5 до —1,7 *в* (н. к. э.). Максим. ток обратно пропорционален квадратному корню из высоты столба Hg. Характер кривых (i, t) также указывает на каталитич. характер электродных р-ций. Прибавление желатины повышает максимум и вызывает усиление тока при более отрицательных E. Восстановление С сопровождается заметным выделением пузырьков. Нитропруссидной р-цией обнаружено присутствие ионов S^{2-} в р-ре около электрода. После прибавления Na_2S к р-ру, содержащему металлич. ионы, максимум образуется не сейчас же, а лишь по истечении некоторого «времени коагуляции» t_k, причем $t_k = 2\cdot10^{-4}/c^{1/3}$, где c — конц-ия С. Увеличение каталитич. тока в присутствии желатины или избытка сернистых солей объяснено уменьшением размера частиц. Сила тока понижается в ряду $Fe_2S_3 >$ $> FeS > CoS > NiS > HgS$, что объяснено различным сродством металлов к сере. Предложен механизм р-ции восстановления. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 35520. P. Zuman

20795. Полярографическое изучение мономеров — эфиров метакриловой кислоты. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 744—750

Исследовано полярографич. поведение метакриловой к-ты (I) и ее эфиров (Э) (метилового, этилового, бутилового и аллилового) в спирто-бензольном р-ре на фоне $(CH_3)_4NJ$, в водно-метанольном р-ре на фоне Li_2SO_4, а также в буферных р-рах. Все Э дают одноступенчатые волны восстановления с близкими $E_{1/2}$ С ростом pH $E_{1/2}$ становятся несколько положительнее, при этом увеличивается предельный ток. Доказано, что I не восстанавливается полярографически (РЖХим, 1955, 54746), а ее р-ры дают лишь волну разряда H^+-ионов. Разработана методика определения мономеров Э в продуктах их полимеризации, а также в присутствии дибутилфталата. С. Майрановский

20796. Влияние борной кислоты на полярограммы D-глюкозазонов. Ямбор, Кишбан (Einfluss der Borsäure auf das Polarogramm der D-Glucosazone. Jámbor B., Kisbán K., Frl.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **9**, № 1-4, 493—498 (нем.; рез. англ.)

В продолжение работ (РЖХим, 1957, 76758) исследовано влияние борной к-ты (I) на полярографич. поведение D-глюкозазона (II), D-глюкозо-1-метилфенил-2-фенилозазона (III) и D-глюкозо-*бис*-метифенилозазона (IV) в буферных р-рах. I не влияет на восстановление (В) изученных в-в, однако в щел. среде в 30%-ном этаноле у II и III вслед за волной В появляется новая волна с округлым максимумом; добавление желатины не изменяет вида волны, а ее высота пропорциональна увеличению столба Hg. Предположено, что эта волна является особым случаем каталитич. выделения хелатно-связанного водорода. Из уменьшения высоты анодной волны II с ростом конц-ии I определена константа равновесия комплекса II с I ($K = 0{,}1$). С. Майрановский

20797. Полярографическое изучение аллилгалогенидов. I. Аллилбромид и аллилртутные соединения. Кирман, Клейне-Петер. II. Замещенные аллилбромиды. Клейне-Петер (Études polarographiques sur les halogénures allyliques. I. Le bromure d'allyle et les composés allyle-mercuriques. Kirrmann Albert, Kleine-Peter Micheline. II. Les bromures d'allyle substitués. Kleine-Peter Micheline), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 894—899; 899—904 (франц.)

I. В водно-диоксановом р-ре при pH 4—10 аллилбромид (I) образует основную волну и предволну Основная волна диффузионная, необратимая, двухэлектронная, i_d мало изменяется с pH, но значительно уменьшается при снижении содержания диоксана (II) в смеси от 50 до 2%. $E_{1/2}$ основной волны возрастает в пределах pH 4—7 на 58 *мв* на единицу pH до —1,25 *в* (насыщ. к. э.) и далее остается почти постоянным

(в 50%-ном II); при снижении содержания II $E_{1/2}$ сдвигается в положительную сторону (в 2%-ном II $E_{1/2} = -0,88$ *в*). Предволна необратимая, одноэлектронная и имеет кинетич. характер. Те же закономерности найдены в водно-спирт. р-рах. i_d обеих волн пропорционален конц-ии I. Полярографич. поведение I объясняется образованием аллилмеркурибромида (III) при контакте I с поверхностью капельного Hg-электрода, что подтверждено изучением полярографич. поведения III в тех же условиях.

II. Изучено полярографич. поведение $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Br$ (IV), $CH_3CH{=}CHCH_2Br$ (V), $CH_2{=}CClCH_2Br$ (VI), $CHCl{=}CHCH_2Br$ (VII), $CH_2{=}CBrCH_2Br$ (VIII) и $CHBr{=}CHCH_2Br$ (IX) в 50%-ном II в буферных р-рах. IV — IX аналогично I образуют по две волны (основную и предволну). Основная волна двухэлектронная, необратимая и имеет диффузионный характер; при снижении конц-ии II в р-ре i_d снижается. $E_{1/2}$ IV — IX менее отрицательны, чем $E_{1/2}$ I. Для соединений с заместителями в β-положении ход кривой ($E_{1/2}$, pH) аналогичен ходу кривой для I; в случае соединений с заместителями в α-положении ход этой кривой аномален. При снижении конц-ии II восстановление IV и V, подобно I, облегчается ($E_{1/2}$ сдвигаются в положительную сторону); для VI, VII и IX, наоборот, $E_{1/2}$ становятся более отрицательными; это указывает, что на восстановление аллилбромидов больше влияет природа, чем положение заместителя. На полярограмме VII на фоне тетраэтиламмонийбромида отмечена третья волна после основной волны, которая объяснена аллильной перегруппировкой в процессе восстановления. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1955, 11373; 1956, 6514. Л. Яновская

20798. Влияние различных заместителей в положении 2 на полярографическое восстановление тропона. **Шантавый, Ямбор, Немечкова, Моллин, Бартек** (Vliv různých substituentů v poloze 2 na polarografickou redukovatelnost troponu. Šantavý František, Jámbor Béla, Němečková Alice, Mollin Jiří, Bartek Josef), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 704—708 (чешск.)

Заместители в положении 2 вызывают сдвиг $E_{1/2}$ тропона в следующем порядке (приведены $E_{1/2}$ 1-й волны по н. к. э. при pH 0 и число электронов, присоединяемых при pH 2,7 и 5,8): Cl (—0,530; 6; 8); Br (—0,535; 6; 8); H (—0,680; 2; 4); фенил (—0,740; 2; 4). Для производных колхицина наблюдается смещение в ряду: $N(CH_3)COCH_3$ (—0,530; 1; 2); $N(CH_3)_2$ (—0,600; 1; 2); $OCOCH_3$ (—0,630; 1; 2); $OCOC_6H_5$ (—0,646; 1; 2); $NHCOCH_3$ (—0,648; 1; 2); OCH_3 (—0,780; 1; 2); OC_2H_5 (—0,784; 1; 2); $NHCH_3$ (—0,830; 4; 4); NH_2 (—0,850; 2—3; 4); OH (—0,860; 1; 2). У псевдоароматич. трополонов при восстановлении (В) присоединяются 2 электрона. Предполагается, что В происходит на двойной связи. Механизм В был сравнен с механизмом восстановления непредельных алифатич. кетонов. У тропона и 2-фенилтропона, так же как у 2-амино- и 2-метиламиноаналогов колхицина, где при более высоких pH протекает В с присоединением 4 электронов, предполагается В двух двойных связей в ядре. У галоидпроизводных, по мнению авторов, наряду с двойными связями восстанавливаются также кетогруппа и атом галоида. P. Zuman

20799. Связь между полярографическими константами и строением органических молекул. Сообщение IV. Потенциалы восстановления альдегидов ряда фурана и связь между разными сериями карбонильных соединений. Сообщение V. Метоксипроизводные ксантона. **Джакометти** (Relazioni tra costanti polarografiche e struttura delle molecole organiche. Nota IV. Potenziali di riduzione di aldeidi derivate dal furano e correlazione tra varie serie di composti carbonilici. Nota V. Sui metossi derivati dello xantone. Giacometti Giovanni), Ricerca scient., 1957, **27**, № 4, 1146—1154; № 5, 1489—1491 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

IV. В 96%-ном спирте на фоне буферных р-ров Бриттона—Робинсона при 25 ± 1° и конц-ии альдегида 10^{-3} *M* C_6H_5CHO (I), фурфурол (II), α-фурилакролеин (III) и 5-(α-фурил)-пентадиеналь (IV) образуют одну одноэлектронную волну, $E_{1/2}$ которой изменяется линейно с pH; в нейтр. среде появляется вторая волна, равная по высоте первой, в щел. среде обе волны сливаются в одну двухэлектронную волну; для первой волны $E_{1/2}°$ (при pH 0) равны (по отношению к насыщ. к. э., в *мв*) для I 884; для II 872; для III 545 и для IV 393. Исходя из теории МО (сообщение III, РЖХим, 1956, 64193) по ур-нию $-E_{1/2}° = -2,80 + 4,32\ \Delta W$ определены ΔW для I—IV и установлена связь между $E_{1/2}$ и строением этих в-в.

V. По методу Лонгет-Хиггинса (Longuet Higgins H. C., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 275) вычислены $E_{1/2}$ и Δq_r (разница в заряде π на С-атоме *r*-замещенного ксантона (V) и радикала — продукта его восстановления (VI)). Ур-ние $-E_{1/2} = K + \alpha\Delta q_r$ (α — положительная константа) хорошо выражает связь $E_{1/2}$ и Δq_r для 2-, 3- и 4-метокси-V, однако для 1-метокси-V $E_{1/2}$ на 250 *мв* положительнее, чем соответствует ур-нию, что объяснено образованием водородной связи, стабилизующей радикал 1-метокси-VI. Л. Яновская

20800. Электрохимическое изучение процесса сочетания при образовании красителей. **Влчек** (Elektrochemisches Studium der farbstoffbildenden Kupplung. Vlček Bohuslav), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7-12, 175—185 (нем.)

С целью изучения механизма образования красителей в процессах цветной фотографии с помощью модифицированного полярографич. метода с переключателем поляризации (РЖХим, 1955, 45583) исследовано сочетание продуктов окисления (ПО) диэтил-*n*-фенилендиамина (I) с различными цветными компонентами (К). Показано, что в Li-ацетатном буферном р-ре в 95%-ном спирте на Pt-электроде I дает двухступенчатую анодную волну, соответствующую двум ПО I: семихинону- или димеру- (II) и диимину (III). В зависимости от природы цветного К реакционная способность (последняя выражалась в % уменьшения волн восстановления II и III после прибавления к р-ру цветного К) к сочетанию у II и III различна. С. Майрановский

20801. Полярографическое исследование высокомолекулярных веществ методом подавления максимумов. **Руснак, Фуккер, Кралик** (Polarographische Untersuchung hochmolekularer Stoffe mittels Maximadämpfung. Rusznák I., Fukker K., Králik I.), Acta chim. Asad. sci. hung., 1956, 9, № 1-4, 49—57 (нем.; рез. англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 54683). С. Майрановский

20802. Полярография со стационарным плоским платиновым электродом. Часть II. Анодные волны йодидов и бромидов. **Эль-Ваккад, Халафалла, Шамс эд-Дин** (Polarography with a stationary platinum plate electrode. Part II. The anodic waves of iodides and bromides. El Wakkad S. E. S., Khalafalla S. E., Shams El Din), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 9-10, 789—797 (англ.)

При помощи метода, описанного ранее (часть I, РЖХим, 1955, 48591), изучено окисление ионов J^- и

Br^- в р-рах $HClO_4$ на Pt-микроэлектроде. Поляризационная кривая окисления J^- имеет 2 волны, 1-я из которых отвечает обратимому процессу $J^- \rightarrow J + e$; высота волны пропорциональна конц-ии J^-; $E_{1/2} = -0{,}55$ *в* (насыщ. к. э.). Высота 2-й волны, имеющей форму максимума, в 4 раза выше 1-й; $dE_{1/2}/dpH = -60$ *мв*; предполагается, что 2-я волна соответствует необратимой р-ции образования HJO_2. При положительных E, близких к E выделения O_2, высота 2-й волны уменьшается, что авторы объясняют взаимодействием между диффундирующими к электроду ионами J^- и радикалами OH, образующимися на аноде в процессе выделения O_2. Поляризационные кривые окисления Br^- имеют одну волну, высота которой пропорциональна конц-ии Br^-. Ю. Плесков

20803. **Вольтамперометрия при высоком давлении.** Юалд, Лим (Voltammetry at high pressure. Ewald A. H., Lim S. C.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1443—1445 (англ.)

Изучено восстановление Cu^{2+} на Pt-электроде при разных давлениях P. С увеличением P от 1 до 3000 *атм* i (пред.) уменьшается приблизительно на 40%, что авторы объясняют уменьшением коэф. диффузии Cu^{2+} и увеличением толщины диффузионного слоя. При увеличении P $E_{1/2}$ становится отрицательное на 0,071 *в*. Ю. Плесков

20804. **Скорость диссоциации молекулы кислорода в тихом электрическом разряде.** Иноуэ, Мацуда (無聲放電による酸素の解離速度. 井上英一, 松田恒男), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 1, 25—26, E8—E9 (японск.; рез. англ.)

Для вычисления константы скорости диссоциации k молекулы O_2 в связи с предыдущими исследованиями авторов по механизму медленного окисления углеводородов в тихом электрич. разряде рассчитана средняя конц-ия электронов n по ф-ле $\frac{1}{2}\ I = vne$, где v — средняя скорость пробега электрона, I — общая плотность тока (в условиях опытов равна силе разрядного тока), e — заряд электрона. Из данных по медленному окислению циклогексана в тихом электрич. разряде (РЖХим, 1957, 11222) вычислена $n = 1{,}27 \cdot 10^{-16}$ *моль/л*, $k = 8{,}57 \cdot 10^{11}$ сек$^{-1}$. Р. М.

20805. **Спектрофотометрическое исследование послесвечения воздуха.** Стюарт (A spectrophotometric investigation of the air afterglow. Stewart D. T.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1957, 10, № 5-6, 318—319 (англ.)

Измерением спектрального распределения энергии в желто-зеленой области спектра послесвечения, возбужденного разрядом в воздухе, и в непрерывном спектре смеси NO и атомарного O обнаружена идентичность этих спектров, коротковолновая часть которых кончается на длине волны 3700 А. Сделан вывод, что в обоих исследованных случаях непрерывный спектр относится к молекуле NO_2. Резюме авторов

См. также: Электроосаждение металлов 22055, 22062—22065, 22073, 22074, 22076, 22077. Коррозия 21787, 21802, 21808. Полярография 20686, 21086, 21099, 21100, 21154, 21169, 21189, 21231, 21243. Электропроводность 20706, 20840. Методика электрохим. измерений 20832, 21098

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

20806. **Относительная роль электрических и диффузионных процессов в явлениях адгезии двух полимеров.** Морозова Л. П., Кротова Н. А., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 747—750

С помощью роликового адгезиометра сняты адгезиограммы для ряда полимеров в комбинации со стеклом, металлом, резинами на основе Na-бутадиенового каучука и нитрилакрилового каучука, а также для комбинаций двух полимеров. Исследованные системы делятся на две группы. Первая группа включает клей типа БФ, полиуретаны, полиамиды, полимеры винилового ряда, эфиры целлюлозы и др. и характеризуется электрич. явлениями при нарушении адгезионной связи: свечением в среднем вакууме, электронной эмиссией в высоком вакууме и наличием остаточного заряда. Поверхность, эмиттирующая электроны при отрыве, всегда имеет отрицательный остаточный заряд. Большую роль в адгезионных свойствах играет характер наполнителя в резине и степень шероховатости поверхности металла. Системы второй группы образованы неполярными компонентами: полиэтилен — полиизобутилен, полиэтилен — парафин, гуттаперча — парафин; при разъединении компонентов в этих случаях не наблюдается электрич. явлений. У систем второй группы адгезионная связь образована путем диффузии цепей полимеров в зоне контакта. И. Слоним

20807. **О влиянии буферности поверхностного натяжения в тройных системах.** Лазарев В. Б., Семенченко В. К., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1252—1255

Получено, в предположении зависимости хим. потенциала только от конц-ии, ур-ние изотермы поверхностного натяжения тройной системы, переходящее в случае 2-компонентной системы в известное ур-ние Шишковского. Показано, что в тройной системе из р-рителя, поверхностноактивного и инактивного компонента в некоторой области конц-ий должно иметь место явление концентрационной «квази-буферности», состоящее в том, что кривые, графически изображающие зависимость σ от конц-ии поверхностноактивного в-ва, пересекаются в некоторой области конц-ий, и полученная ф-ла позволяет объяснить смещение буферной конц-ии при замене компонентов системы. Резюме авторов

20808. **Поверхностное натяжение растворов электролитов и их удельная проводимость.** Штефенеску, Цукел, Аврам (Tensiunea superficială a soluţiilor de electroliţi şi conductibilitatea lor specifică. Ştefănescu D., Tuchel N., Avram L.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 5, 403—410 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Измерено поверхностное натяжение 0,01 н., 0,1 н. и насыщ. р-ров $HgCl_2$ в воде, ацетоне, метиловом, этиловом и амиловом спиртах и насыщ. р-ров в C_6H_6 и CCl_4. Н. Фукс

20809. **Поверхностное натяжение водных растворов фенадона, фенамина, бигумаля и фурамона.** Этингер М. А., Сб. тр. Пензенск. с.-х. ин-та, 1956, вып. 1, 301—305

Методом максим. давления пузырьков измерено при 20° поверхностное натяжение (σ) водн. р-ров фенадона (хлоргидрат-6-диметиламино-4,4-дифенил-3-гептанон) в интервале конц-ий 1—5%, фенамина (сульфат фенилизопропиламина) 1—10%, бигумаля (хлоргидрат-*n*-хлорфенилизопропилбигуанид) 0,1—1% и фурамона (йодистый фурфурилтриметиламмоний) 5 и 10%. Интервалы значений σ (в *дн/см*) для первых трех соединений соответственно равны: 57,67—45,68; 70,14—53,13; 71,44—53,46 *дн/см*. Для 10%-ного р-ра фурамона σ = 68,97. И. Гуревич

20810. **Поверхностное натяжение водных растворов производных барбитуровой кислоты.** Этингер М. А., Сб. тр. Пензенск. с.-х. ин-та 1956, вып. 1, 306—310

Измерено σ водн. р-ров веронала (0,25—0,58%), гексенала (1—10%) и нембутала (0,1—4%) и для указанных интервалов конц-ий получены соответственно следующие значения σ: 66,27—63,67, 70,81—58,61 и 69,96—47,85 *дн/см*. В присутствии $K_4Fe(CN)_6$ (0,25 *M*) σ равно для гексенала (1—8%) 68,10—59,24, для нембутала (0,1—3%) 68,42—43,67. И. Гуревич

20811. **Исследование прочности адсорбционных слоев органических веществ на металлах.** Кошурников Г. С., Сб. Научн. Тр. кафедр матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 103—108

По скорости растекания капли воды по поверхности исследована сравнительная устойчивость адсорбционных слоев (АС) фенола, β-нафтола, бензойной и фталевой к-т, полученных погружением в водн. или ацетоновые р-ры этих в-в пластинок из стали, Al, Cu и магниево-марганцевого сплава (I) без воздействия и при воздействии электрич. поля. В результате обработки р-рами органич. в-в поверхности металлов могут приобретать как гидрофобные, так и гидрофильные свойства. Гидрофобизация поверхности наблюдается у фенола на всех металлах, кроме I, у β-нафтола, бензойной и фталевой к-т на I и Al. Устойчивость АС зависит от метода его нанесения и от природы р-рителя. И. Гуревич

20812. **Строение адсорбционного слоя на границе концентрированный неводный раствор — воздух.** Старобинец Г. Л., Лурье Л. А. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1510—1520 (рез. англ.)

В развитие прежних работ (Ж. физ. химии, 1951, 25, 1186) исследовано строение адсорбционных слоев (АС) на поверхности раздела р-р — воздух в системах: тетрахлорметан — метиловый и этиловый спирты (1), диоксан — низшие жирные спирты (2), *н*-дихлорбензол — низшие жирные к-ты (3) и хлороформ — этиловый спирт и бензол. Расчетами по ур-нию Гиббса установлено, что, в системах 1 и 2, несмотря на малые различия в поверхностном натяжении составляющих их компонентов, адсорбция достигает больших значений, уменьшаясь при переходе от низших к более высоким гомологам и в ряде случаев превышая мономолекулярное заполнение АС. Введены понятия нивелирующих и дифференцирующих р-рителей и показано, что в последних адсорбционные слои полимолекулярны и построены из комплексов линейноассоциированных молекул. Ассоциация адсорбированных молекул жирных спиртов и к-т подтверждена ходом кривых зависимости корреляционных параметров этих в-в от состава АС и объема р-ров в системах 2 и 3. Рассчитаны величины поверхностных и термодинамич. адсорбционных потенциалов и показано, что их различия могут служить приближенной мерой толщины полимолекулярных АС. А. Таубман

20813. **Адсорбция неполярных газов на кристаллических галогенидах щелочных металлов. I. Низкотемпературная адсорбция неполярных газов на кубическом хлориде натрия. II. Вычисление свойств неполярных газов, адсорбированных на кубическом хлориде натрия. III. Низкотемпературная адсорбция неполярных газов на кубическом хлориде калия. IV. Вычисление свойств неполярных газов, адсорбированных на кубических хлориде и бромиде калия.** Хаякава (The adsorption non-polar gases on alkali halide crystals. I. The low-temperature adsorption of non-polar gases on cubic sodium chloride. II. Calculations of the adsorption behaviour of non-polar gases on cubic sodium chloride. III. The low-temperature adsorption of non-polar gases on cubic potassium chloride. IV. Calculations of the adsorption behaviour of non-polar gases on cubic potassium chloride and cubic potassium bromide. Hayakawa Teruo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 2, 124—132; № 3, 236—243, 243—248; № 4, 332—337 (англ.)

I. Объемным методом в интервале 0—100 *мм* рт. ст. сняты (обратимые) изотермы адсорбции Ar, O_2, N_2 (73—83° K) и CO_2 (188—195° K) на куб. кристаллах NaCl. Вычисленная по изотермам зависимость изостерич. теплот *q* адсорбции от степеней покрытия θ (падение *q* с увеличением θ до 0,5, затем рост *q* до максимума при θ = 1 с последующим уменьшением до значения скрытой теплоты испарения или сублимации) свидетельствует о значительной неоднородности поверхности NaCl (малые θ) и о взаимодействии адсорбированных молекул (большие θ). Измеренные начальные *q* равны 2190, 2240, 2670 и 6070 *ккал/моль* для Ar, O_2, N_2 и CO_2, соответственно; в случае N_2 существенную роль играет большой постоянный квадрупольный момент молекулы N_2. Сравнение эксперим. энтропий адсорбированных в-в с вычисленными показывает, что при 0,3 < θ < 0,9 адсорбат находится в состоянии двумерного газа; при Θ ≈ 0,9 возможен фазовый переход в состояние двумерной конденсированной пленки. З. Высоцкий

II. Проведен теоретич. расчет потенциальной энергии отдельных атомов и молекул (Ar, N_2 и CO_2), адсорбированных на куб. кристаллах NaCl. Расчеты проведены для четырех наиболее вероятных положений адсорбированных атомов или молекул на поверхности кристалла с учетом межмолекулярных сил и квадрупольных взаимодействий адсорбированных молекул с кристаллом. Расчетные величины *q*, соответственно равные 1980, 2400 и 5420 *ккал/моль*, находятся в удовлетворительном соответствии с эксперим. величинами (см. часть I). На основании этих расчетов автор приходит к выводу, что неоднородность поверхности, вызванная неидеальностью решетки или дефектами кристаллов NaCl, имеет меньшее значение, чем неоднородность, вызванная распределением посадочных мест для атомов или молекул адсорбата. Из этих же расчетов также следует, что адсорбированные Ar и N_2 в области малых θ могут легко мигрировать по поверхности кристалла, что согласуется с эксперим. кривыми энтропий. Кривые теплот, вычисленные по приближенному методу Юнга (Young D. M., Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 548), существенно расходятся с эксперим. кривыми. Это свидетельствует о том, что принятые в методе Юнга допущения об однородности поверхности и локализованной адсорбции в данном случае неприменимы.

III. Исследована адсорбция Ar, O_2 при 75—85° K, N_2 при 73—77° K и CO_2 при 187—194° K на куб. кристаллах KCl. Вычислены *q* и энтропии адсорбции. Убывание *q* с ростом адсорбции в области малых заполнений указывает на неоднородность поверхности, вызванную неидеальностью кристаллич. решетки и деформацией кристаллов. Сравнение энтропий адсорбированных молекул, вычисленных из опытных данных, с энтропией идеального двумерного газа показало, что адсорбированные Ar, O_2 и N_2 в области θ 0,3—0,9 имеют природу двумерного газа, а в области θ 0,09 для O_2 и Ar может иметь место фазовый переход от газовой к конденсированной пленкам. Полученные данные находятся в согласии с данными для куб. NaCl.

IV. Проведен теоретич. расчет потенциальной энергии отдельных атомов и молекул (Ar, N_2 и CO_2), адсорбированных на куб. кристаллах KCl и KBr. На основании анализа теоретич. и эксперим. данных автор приходит к тем же выводам, что и для куб. кристаллов NaCl. А. Сара[...]

20814. **Кислотность твердых поверхностей. Танабэ, Катаяма** (固體表面の酸性度の測定. 田部浩三, 片山明石), 觸媒, Сёкубай, Catalyst, 1957, № 14, 1—6 (японск.; рез. англ.)

Кислотность поверхностей ряда неорганич. в-в (окислов металлов, сульфатов, хлоридов и т. п.) измерена по взаимоизмененному методу Уоллинга (Walling, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 1164) — по окраске, принимаемой адсорбированными индикаторами. Из 40 исследованных в-в 10 оказались сильнокислыми, 19 — менее кислыми и некоторое число — слабоосновными. Кислотность поверхностей SiO_2, TiO_2, $BaSO_4$, $CaSO_4$, $MnSO_4$, ZnS, $HgCl_2$ и $CaCl_2$ увеличивается, а $SrSO_4$ уменьшается при нагревании на воздухе или в вакууме. Резюме авторов

20815. **Микрорадиографическое изучение действия флотирующих реагентов. Плаксин И. Н., Зайцева С. П., Мясникова Г. А., Старчик А. П., Тюрникова В. И., Хажинская Г. Н., Шафеев Р. Ш.** (Microradiographic study of the action of flotation reagents. Plaksin I. N., Zaitseva S. P., Myasnikova G. A., Starchik L. P., Turnikova V. I., Khazhinskaya G. N., Shaefeyev R. S.), Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1957, № 611, 1—7 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 22552, 63219, 68526.

20816. **Газовая хроматография. Фейгерсон** (Gas chromatography. Fagerson I. S.), Food Engng, 1957, 29, № 2, 62—63 (англ.)

Популярная статья.

20817. **Влияние параметров опыта на хроматографическое разделение веществ в газовой или паровой фазе. I. Влияние температуры на разделение смеси метана, этана и пропана элюентным способом на силикагеле. Вяхирев Д. А., Брук А. И.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 8, 1713—1720 (рез. англ.)

Исследовано разделение смеси CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 на колонке с силикагелем методом проявительной хроматографии при т-рах от —10 до +25° с применением в качестве фиксирующего прибора газоанализатора ГЭУК-21. Показано, что смещение пиков на выходной кривой при повышении т-ры на одну и ту же величину убывает от C_3H_8 к CH_4. Из зависимости удерживающих объемов от т-ры вычислены теплоты адсорбции углеводородов на силикагеле. Б. Анваер

20818. **О термических факторах в адсорбционных методах разделения смесей. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М.,** Успехи химии, 1957, 26, № 9, 992—1006

Рассматривается роль изменения т-ры во времени и по длине колонки при различных вариантах газовой хроматографии: проявительном анализе (ПА) в независимом от времени температурном поле (ТП) и без него, стационарной (РЖХим, 1955, 23406) и нестационарной хроматермографии, при которой направление движения ТП с обратным градиентом т-ры противоположно направлению потока газа. Для характеристики работы хроматографич. колонок введены критерии $K_1 = h/(\mu_1 + \mu_2)$, где h — расстояние между максимумами на хроматограмме, μ_1 и μ_2 — ширина полос компонентов, и $K_2 = 2C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$, где $C_{\text{макс}}$ — конц-ия в максимуме и $C_{\text{мин}}$ — миним. конц-ия между пиками компонентов. Выведены соотношения между K_1 и K_2 и параметрами хроматографич. опыта. Применение независящего от времени ТП не вносит ничего нового по сравнению с ПА, а применение движущегося ТП приводит к обогащению анализируемой смеси и улучшению разделения. Приведены примеры разделения смеси предельных углеводородов от C_1 до C_6 на силикагеле (за 3,5 мин.) и смеси тех же углеводородов с H_2, C_2H_4 и C_3H_6 на алюмогеле (за 15 мин.) с изменением т-ры во времени от комнатной до 110°. При разделении C_3H_8 и C_4H_{10} методом импульсной хроматографии расстояние между полосками значительно выше, чем при ПА. Б. Анваер

20819. **Инфракрасные спектры углей, полученных из *d*-глюкозы. Браун, Туркевич** (The infrared spectra of charcoals obtained from D-glucose. Brown Thomas H., Turkevich John), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1452 (англ.)

Сняты ИК-спектры в области 2—15,5 μ для *d*-глюкозы и углей, полученных из нее при т-рах 235—2800°. В угле, полученном при 235°, нет полосы, характерной для α-пиранозного цикла глюкозы; вместо острого максимума имеется широкая полоса при 7—10 μ и появляется новая полоса при 6,25 μ. Если обжиг производится при 333°, полоса при 6,25 μ усиливается и появляется поглощение во всей области измерения. У образцов, полученных при более высокой т-ре, поглощение в области 2—15,5 μ приблизительно постоянно. Коэф. поглощения α растет с ростом т-ры обжига до 600°, несколько уменьшается при 800°, затем вновь медленно растет до 2200° и быстро увеличивается, приближаясь к значению, характерному для графита, при обжиге при 2800°. Предложены объяснения этим изменениям. И. Слоним

20820. **Теория хроматографических методов анализа газов. Туркельтауб Н. М., Жуховицкий А. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1023—1034

Дан теоретич. анализ влияния различных факторов на разделение газовых смесей посредством проявительной и распределительной хроматографии, стационарной и нестационарной хроматермографии, причем вводятся критерии разделения K_1 и K_2 (см. реф. 20818). Рассматривается роль длины слоя (L), линейной скорости потока газа, природы сорбента и его зернения, т-ры, формы адсорбционного слоя. Для проверки теории поставлены опыты разделения: CH_4 и C_2H_6 на Al_2O_3 (I) в зависимости от L; предельных и непредельных углеводородов C_1 — C_4 на I и силикагеле; *изо*-C_5H_{12} и C_6H_{14} при различных носителях с нитробензолом в качестве неподвижной фазы; *н*-C_4H_{10} и *изо*-C_5H_{12} при различном соотношении носитель; р-ритель; C_3H_8 и C_5H_{12} на I в зависимости от т-ры; C_3H_8 и C_4H_{10} на I в зависимости от направления градиента т-ры; 13-компонентной смеси H_2 и углеводородов на I методом нестационарной хроматографии. Исследовано влияние т-ры и L на скорость установления стационарного состояния при хроматермографии. Б. Анваер

20821. **Показатель эффективности газовых хроматографических колонок. Голи** (A performance index for gas chromatographic columns. Golay Marcel J. E.), Nature, 1957, **180**, № 4583, 435—436 (англ.)

Для характеристики колонок газовой хроматографии с целью сравнения данных различных экспериментаторов предложено на основании теоретич. исследований следующее выражение в качестве критерия эффективности: $\Delta t^4[t^3(t - {}^3/_4 t_a)]^{-1} t_a \Delta p$, где Δt — ширина полосы при половине высоты пика, t_a — интервал времени между впуском и серединой воздушной полосы, t — между впуском и серединой полосы в-ва, Δp — перепад давления в колонке (*дн/см*²). При оптимальной скорости течения этот критерий зависит в основном от материала, заполняющего колонку, не зависит от длины и диаметра колонки и мало зависит от соотношения между кол-вами жидкости и носителя. Критерий имеет размерность вязкости; в идеальном случае он должен быть равен 0,1 *пуаз.*

На практике для цетиловых колонок он составляет 1000 *пуаз*, что показывает возможность значительного усовершенствования колонок. Б. Анваер

20822. **Применение некоторых минералов различной адсорбционной емкости для хроматографического анализа газов. Соколов В. А., Андроникашвили Т. Г., Кузьмина Л. П., Шишкова В. П.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 61—65

Кратко описана методика хроматографич. анализа газов с применением природных сорбентов (РЖХим, 1957, 38026, 1958, 21225). Приведены графики изотерм адсорбции C_6H_6 на применяемых сорбентах и данные об их хим. составе. Для разделения смеси H_2-CO-CH_4 рекомендуется применять активные угли Е и АГ, для хроматографич. разделения предельных и непредельных углеводородов C_2 и C_3 — силикагель КСМ, для разделения углеводородов C_4 — C_7 — природные сорбенты (каолин, натролит, диатомит). Крымский кил и аскан-глина обладают слабой разделительной способностью. Изомеры углеводородов C_5 и выше не разделяются полностью. Отмечена зависимость между разделительной способностью и средним радиусом пор сорбентов. Б. Анваер

20823. **Зависимость между ионо- и электронообменными свойствами активированных углей и их каталитической и адсорбционной способностью. Гартен, Уэйсс** (The ion- and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behaviour as a catalyst and adsorbent. Garten V. A., Weiss D. E.), Revs Pure and Appl. Chem., 1957, 7, № 2, 69—122 (англ.)

Обзор. Библ. 160 назв. Н. Ф.

20824. **Получение, свойства и применение ионообменников. Фуррер** (Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von Ionenaustauschern. Furrer F.), Kunststoffe-Plastics, 1957, 4, № 1, 12—16 (нем.)

Обзор. Библ. 11 назв.

20825. **Химия и применение современных ионообменных смол. Грефсгор** (Trekk fra ionebyttermateriales kjemi og anvendelsesområder. Grefsgård Bjarne), Medd. Norsk farmac. selskap, 1957, 19, № 5, 65—80 (норв.; рез. англ.)

20826. **Сорбция щелочи фенолформальдегидными смолами. Накамура** (アルカリ吸着能より見たフエノール,ホルムアルデヒド樹脂の性質. 中村儀郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 154—158 (японск.)

Исследована сорбция щелочи фенолформальдегидными смолами. Установлено, что кислотность смолы увеличивается с уменьшением кол-ва формальдегида и с ростом кол-ва катализатора (KOH) при синтезе смолы. М. Брун

20827. **Адсорбция альдегидов и кетонов на анионообменниках в цианидной форме. Габриэльсон** (Adsorption of aldehydes and ketones on anion exchangers in cyanide form. Gabrielson Gunnar), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 10, 533—535 (англ.)

Из семи альдегидов, исследованных на колонках с дауэкс-2, обработанном цианидом, бензальдегид, ванилин и кротоновый альдегид более или менее полностью адсорбируются и вымываются водой лишь в очень небольшой степени. Фурфурол извлекается полностью, а формальдегид и ацетальдегид частично. Наблюдается частичная полимеризация некоторых альдегидов на колонке. Ацетон и этилметилкетон вымываются водой очень легко. Резюме автора

20828. **Электродные свойства ионитовых мембран. Белинская Ф. А., Матерова Е. А.** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 16, 85—102 (рез. англ.)

Показано, что электродное поведение мембран из сульфосмол СБС, МСФ, СДВ-3, КУ-2 и карбоксильных КФУ, КРФФУ и КМД определяется свойствами активных групп в смоле. Переход из одной электродной функции в другую для этих смол согласуется с представлениями ионообменной теории стеклянного электрода. Электродное поведение смол РФ, КН и КМТ в некоторых случаях не укладывается в рамки ионообменных представлений, что, по-видимому, связано с более сложной хим. природой этих смол. Указаны условия, при которых электроды могут применяться в качестве натриевых и водородных электродов в р-рах HCl, NaCl и смешанных р-рах, содержащих одновременно ионы H^+ и Na^+. Резюме авторов

20829 Д. **Теплота адсорбции и капиллярной конденсации углеводородов на кремнеземах. Исирикян А. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

20830 Д. **О свойствах вещества в адсорбированном состоянии по данным исследования адсорбции двуокиси углерода в широком интервале температур и давлений. Васильев Б. Н.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

20831 Д. **Исследование ионообменной сорбции стрептомицина на синтетических карбоксильных катионитах. Яхонтова Л. Ф.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1957

См. также: Адсорбция 20710, 20711, 20767, 21130, 21714. Поверхн. натяжение 20421, 20533, 20713, 20872. Исслед. поверхностей 20508, 20709, 20738, 21257. Хроматография 20883, 21142, 21225, 21241, 21287, 21288, 21291; 8187Бх, 8192Бх. Ионный обмен 20742, 20871, 20894, 21165, 21168. Электрофорез 20766, 20869, 21143; 8189Бх; Тонкие пленки, монослои 20466, 20468

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

20832. **Приложение электрохимических методов к изучению структуры коллоидных золей. III. О старении золей сернистого мышьяка. IV. Кислотность золей сернистого мышьяка. Жильбер** (Application des méthodes électrochimiques à l'étude de la structure des sols coloïdaux. III. Sur le vieillissement des sols de sulfure d'arsenic. IV. L'acidité des sols de sulfure d'arsenic. Gilbert Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8-9, 1036—1053; № 10, 1123—1133 (франц.)

III. Золи (З) As_2S_3, получаемые смешением р-ров As_2O_3 и H_2S, плохо воспроизводимы. Электропроводность З, pH и электрофоретич. подвижность частиц даже при тщательном соблюдении одинаковых условий получения различаются у параллельно приготовленных препаратов на ±10% и более. При старении З наблюдается значительное увеличение электропроводности и общей кислотности, связанное с образованием H_2SO_4. На скорость старения влияет кол-во растворенного O_2 и величина поверхности контакта З с воздухом. Очистка З диализом или электродиализом неосуществима, так как образование сульфат-ионов идет быстрее, чем их удаление из З. Автор считает, что при всех работах с З As_2S_3 следует исходить из свежеприготовленного З, лишь разделяя его для параллельных опытов на несколько частей.

IV. Золи As_2S_3 ведут себя при электрофорезе подобно сильной поликислоте AH_n; подвижность всех мицелл (М) в З одинакова, ~ 8 μ/сек, в поле в 1 в/см при 25° и не меняется при разбавлении. pH З всегда несколько ниже, чем у исходных р-ров, а электропроводность λ выше. При образовании З λ имеет макс

значение при эквивалентных кол-вах компонентов. Кривые кондуктометрич. и потенциометрич. титрования З р-рами NaOH, KOH и LiOH аналогичны кривым титрования сильной к-ты, но точка эквивалентности сдвинута в кислую сторону; «нейтр-ция» З происходит при pH 5—6. Общая кислотность З *a* равна 0,3—0,4 · 10^{-3} н. при конц-ии As_2S_3 $c = 0{,}01$ *M*. Эквивалентная электропроводность $\Lambda = \lambda/a$ линейно меняется с $\sqrt{a}$ по ур-нию $\Lambda = \Lambda_\infty - 1{,}2 \cdot 10^{-5} \sqrt{a}$, $\Lambda_\infty \approx 300$ *см²/ом · г-экв.* Кислотность З связана с М и не обнаруживается в ультрафильтрате. З, получаемые при избытке H_2S или As_2O_3, имеют большую кислотность, чем при эквивалентности. Автор считает, что М адсорбируют анионы из р-ра; состав М может быть представлен ф-лой $(pAs_2S_3 \cdot qX^-) \cdot qH^+$, где отношение q/p несколько отличается у разных М и в среднем равно a/c. При избытке H_2S адсорбируются ионы SH^- или S^{2-}. Р-ция нейтр-ции З идет по ур-нию $(pAs_2S_3 \cdot qX^-) \cdot qH^+ + qB^+ + qOH^- \rightarrow (pAs_2S_3 \cdot qX^-) \cdot qB^+ + qH_2O$. Отклонение точки нейтр-ции от pH 7 объясняется влиянием ионной атмосферы на адсорбционное равновесие на поверхности М. Часть II см. РЖХим, 1957, 74122.
И. Слоним

20833. **Исследования в области коагуляции. Часть IV. Коагуляция золя гидроокиси олова. Рай, Гхош** (Studies in coagulation. Part IV. Coagulation of hydrous stannic oxide sol. Rai Rama Shanker, Ghosh Satyeshwar), Kolloid-Z., 1957, 154, № 2, 143—146 (англ.; рез. нем.)

Изучено изменение pH и электропроводности *k* отрицательно заряженных золей гидроокиси олова (I), полученных пептизацией осадка I аммиаком. При старении золей I pH падает и *k* возрастает, что объясняется уменьшением адсорбционной способности частиц золя и р-цией I с NH_3 с образованием полистаннатов. Прибавление электролитов ($BaCl_2$, $CaCl_2$, KCl) к золю уменьшает pH и *k*, причем действие Ba^{2+} и Ca^{2+} сильнее, чем K^+. Полученные с золями I результаты согласуются с выводами, сделанными при изучении положительно заряженных золей гидроокиси железа (Часть I, см. РЖХим, 1956, 12591). И. Слоним

20834. **О методах пептизации коллоидов почвы.** Надь М. К. Почвоведение, 1957, № 9, 20—27 (рез. англ.)

20835. **О выделении дисперсных частиц на поверхности раздела фаз: жидкость — жидкость. Мокрушин С. Г., Борисихина В. И.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 9—13

Исследована возможность извлечения колл. частиц Au, Ag, AgJ и $Fe(OH)_3$ из соответствующих гидрозолей (ГЗ) встряхиванием их с C_6H_6 или CCl_4 в присутствии желатины (I). 50 *мл* ГЗ встряхивалось в течение 1 мин. с 15 *мл* C_6H_6 или CCl_4. Для отрицательно заряженных ГЗ достаточно 0,6—3,0 *мл* 0,1%-ного р-ра I для полного извлечения колл. частиц. Для положительно заряженных ГЗ полное извлечение имеет место при 10 *мл* р-ра I. Уменьшение pH колл. р-ра способствует извлечению частиц, и при pH < 3,0 колл. Ag и Au полностью извлекаются C_6H_6 и без добавок I.
И. Гуревич

20836. **Извлечение коллоидно-растворенных металлов из растворов методом эмульгирования. Мокрушин С. Г., Борисихина В. И.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 4—8

Исследована возможность извлечения колл. сульфидов Ni, Co, Pb, Cu, Zn, Cd и Sb на поверхность раздела фаз методом эмульгирования бензолом. 25 *мл* C_6H_6 взбалтывались в течение 2 мин. с 75 *мл* кол. р-ра с перерывом в течение 5 сек. после 15 сек. взбалтывания. После отстаивания в течение 30 мин. водн. слой анализировался на полноту извлечения в колориметре. При этом сульфиды Ni, Co и Pb извлекаются полностью, ZnS — на 45%, CdS — на 38%, а CuS и Sb_2S_3 практически не извлекаются. Для практически полного извлечения достаточно добавить 0,04 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра желатины для ZnS, 0,06 *мл* для CdS, 0,14 *мл* для CuS и 0,16 *мл* для Sb_2S_3. И. Гуревич

20837. **Анионные и неионные поверхностно-активные вещества. Ода** (アニオン及び非イオン表面活性剤について. 小田良平), **化學,** Кагаку, Chemistry, 1956, 11, № 9, 53—57 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв. Н. Ф.

20838. **Радиоизотопы и поверхностноактивные вещества. Сасаки** (ラジオアイソトープと界面活性剤. 佐々木恒孝), **油化學,** Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1957, 6, № 2, 67—78 (японск.)

Обзор. Библ. 33 назв. Н. Ф.

20839. **Критическая концентрация мицеллообразования неионных поверхностноактивных веществ. II. Изменение окраски красителей под действием неионных поверхностноактивных веществ и ее применение к определению критической конц-ии мицеллообразования. Накагава, Тори, Курияма** (非イオン性界面活性剤のミセル形成臨界濃度. 第2報. 非イオン性界面活性剤による色素の變色とその C. M. C. 測定への應用. 中川俊夫, 通和夫, 栗山馨), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1684—1689 (японск.)

Чистый полиэтиленгликоль добавлялся к р-рам пиноцианола, родамина G, желтого эозина, эритроцина и трипанового голубого; изменение окраски изучалось фотометрически. Крит. конц-ия мицеллообразования определена по зависимости между конц-ией полиэтиленгликоля и длиной волны в максимуме абсорбции. Часть I см. РЖХим, 1958, 10762.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10187. T. Katsurai

20840. **Исследования полиэлектролитов XXXIII. Ионная электропроводность полиэлектролитов в бессолевых системах. Нагасава, Одзава, Кимура, Кагава** (Ionic conductance of polyelectrolytes in salt-free systems. Studies in polyelectrolytes XXXIII. Nagasawa Mitsuru, Ozawa Shuji, Kimura Kikuo, Kagawa Ikumi), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1956, 8, № 1, 50—56 (англ.)

Измерены ионные проводимости *l* полимерного иона и противоиона в р-рах поливинилсульфата Na со степенью полимеризации *P* = 1440, 470 и 1200 и степенью этерификации соответственно 0,71, 0,74 и 0,75. Непосредственно измерялись эквивалентные электропроводности Λ и числа переноса полиэлектролита (методом диффузионного потенциала) и *l* определялись из комбинации этих данных. Показано, что Λ от *P* не зависит. В противоположность поведению противоионов в р-рах простых электролитов l_{Na^+} убывает с разбавлением р-ров. *l* полиона при этом возрастает. Эти концентрационные эффекты настолько сильны, что экстраполяция *l* к бесконечному разбавлению невозможна. Часть XXXII, см. РЖХим, 1958, 10760.
С. Френкель

20841. **Связывание противоионов полиэлектролитами. I. Изучение взаимодействия между полифосфатами и некоторыми одновалентными катионами по растворимости, вязкости и скорости электрофореза. Штраусс, Вудсайд, Уайнман** (Counterion binding by polyelectrolytes. I. Exploratory electrophoresis, solubility and viscosity studies of the interaction between polyphosphates and several univalent cations. Strauss Ulrich P., Woodside Daniel, Wineman Philip), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1353—1356 (англ.)

Измерена электрофоретич. подвижность, растворимость и вязкость полифосфатов (ПФ) с длинной цепью со степенью полимеризации 160—27000 в присутствии ионов $(CH_3)_4N^+$, Li^+, Na^+, K^+. Подвижность ПФ в

р-ре $(CH_3)_4NBr$ велика и почти не зависит от конц-ии $(CH_3)_4N^+$ в р-ре, характеристич. вязкость [η] также больше, чем у солей ПФ с другими катионами, что указывает на отсутствие связывания $(CH_3)_4N^+$ молекулами ПФ. NaBr, KBr и LiBr уменьшают подвижность и [η] и при достаточной конц-ии высаливают ПФ благодаря связыванию катионов цепью ПФ. ПФ калия обладает полукристаллич. структурой, соли Li и Na образуют гели. Для осаждения ПФ требуется значительно большая конц-ия LiBr, чем NaBr; в присутствии LiBr [η] выше, чем с NaBr. Авторы объясняют это различие тем, что сродство $NaPO_3$-групп в ПФ к воде меньше, чем у $LiPO_3$-групп. И. Слоним

20842. Взаимодействие поливинилпирролидона с некоторыми азокрасителями. Франк, Баркин, Эйрик (The interaction of polyvinylpyrrolidone with some azo dyes. Frank H. P., Barkin S., Eirich F. R.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1375—1380 (англ.)

Измерена вязкость и электропроводность при 25° и изучено равновесие диализа при 30° через целлофановые мембраны водн. р-ров поливинилпирролидона (I) с мол. в. 70 000 и 350 000 в присутствии азокрасителей (АК) — оранжевого II (II) и бензопурпурина 4В (III). Показано, что I связывает АК в р-ре. На один ион II приходится сегмент цепи I, состоящий из 7 мономерных остатков, на ион III — сегмент из 10 остатков, что как раз соответствует длине ионов II (13 А) и III (20 А). По-видимому, ионы АК располагаются вдоль цепи I и притягиваются к полимеру главным образом за счет дисперсионных сил между ароматич. системами АК и углеводородной цепью. Некоторую роль играет также ион-дипольное взаимодействие ионов АК с диполем, образуемым лактамной связью в пирролидиновом цикле I. В присутствии солей (0,1 *M* KCl) избыток противоионов экранирует электростатич. взаимодействие между анионами соли, связывание АК увеличивается, и на молекулу II приходится лишь 5,5 мономерных остатков I. Кривые зависимости приведенной вязкости от конц-ии в р-рах I + II или I + III имеют типичную для полиэлектролитов форму с максимумом. Прибавление KCl подавляет электровязкостный эффект и значительно уменьшает вязкость в системе I + II; по-видимому, происходит свертывание цепи и образование поперечных связей между сближающимися участками одной и той же цепи через небольшие мицеллы АК. И. Слоним

20843. Некоторые полиэлектролитные свойства альгината натрия. Фудзита, Кисимото, Ниномия (Some polyelectrolyte properties of sodium alginate. Fujita Hiroshi, Kishimoto Akira, Ninomiya Kazuhiko), Mem. Coll. Agric. Kyoto Univ., 1957, № 76, 9—27 (англ.)

1. Набухание гелей альгината Na (I) в конц. солевых р-рах. Получены кривые набухания I различных степеней полимеризации (*P*) и соответствующих альгиновых к-т (II) в водн. р-рах NaCl и KCl. Величина $q^{1/3}$, где *q* — степень набухания, в начальных участках кривых является для I линейной функцией обратной молярной доли *x* аниона во внешнем р-ре. По мере роста x^{-1} кривые загибаются кверху. Для II *q* не зависит от *x*. При заданной *P* точки пересечения кривых набухания с осью ординат для I и II совпадают. При равных *x* *q* возрастает с *P*; состав простой соли также влияет на *q*. По данным измерений рассчитаны «степень разветвленности» геля и константа взаимодействия полимер — р-ритель λ. При $P = 830$ в р-ре NaCl расстояние между ветвлениями в геле $Z = 16$ (мономерных ед.) и $\lambda = 0{,}46$; в KCl $Z = 14$ и $\lambda = 0{,}43$. Для $P = 460$ в р-ре NaCl $Z = 8$ и $\lambda = 0{,}43$; в р-ре KCl $Z = 6$ и $\lambda = 0{,}40$. При введении во внешний р-р поливалентного аниона кривые набухания расходятся с теорией, что свидетельствует о специфич. лиотропном действии каждого такого аниона на I.

2. Вязкость I в водн. р-рах NaCl. Характеристич. вязкость I с $P = 450$ измерялась при различных ионных силах μ и была экстраполирована к $\mu = \infty$, когда все полиэлектролитные свойства подавляются. При этом $[\eta]_\infty = 5{,}16$ *дл/г*, что приводит к среднеквадратичному расстоянию между концами цепочки $(\overline{h^2})^{1/2} = 610$ А и эффективной длине мономерного звена $b = 29$ А. Сопоставление с «сухой» длиной звена 5,15 А позволяет заключить, что свободное вращение в цепях I осуществляется в пределах статистич. элементов (по Куну) длиной 159 А. Зависимость [η] от *x* обсуждена на основе теорий Германса — Овербека и Флори и делается заключение, что обе теории (вторая — в большей степени) количественно не согласуются с опытом. С. Френкель

20844. Роль энергии и энтропии в комплексной коацервации. Овербек (De rol van energie én entropie bij de complex-coacervatie. Overbeek J. Th. G.), Verslag. Koninkl. nederl. akad. wetensch. Afd. natuurkunde, 1956, **65**, № 6, 78—82 (гол.)

20845. Удерживание жидкости в гелях стеарата кальция в цетане, стабилизированных добавками. Волд, Косуэлл (Retention of liquid by calcium stearate-cetane gels stabilized by additives. Vold Robert D., Goswell Richard J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 5, 529—537 (англ.)

Изучена кинетика отделения дисперсионной среды — цетана (I) — от гелей стеарата Ca (II) в I под давл. 0,7—2,8 *атм;* гели готовились быстрой закалкой расплавленных (120—280°) смесей I, II и различных добавок — стабилизаторов в смеси сухой CO_2 с ацетоном. Несколько опытов поставлено с гелями стеарата Li в I. Определена суммарная потеря жидкости, получены рентгенограммы гелей, проведены визуальные наблюдения фазовых переходов в гелях. Эффективными стабилизаторами гелей при комнатной т-ре являются только добавки, понижающие вязкость расплавленных смесей при высокой т-ре; предложен механизм стабилизации и показано, что решающее значение для стабилизации геля имеет природа твердого скелета II, определяющаяся размером и формой первичных частиц, числом и прочностью поперечных связей в 3-мерной сетке скелета, размером и характером пор в нем. Полученные результаты объяснены наличием в скелете пор двух типов: тонких пор в однородном скелете II и более крупных пор, образованных его неоднородностями. Кинетика отделения I и максим. удерживающая способность образцов с разным содержанием II в геле резко изменяются в точке, отвечающей 18% II; наиболее стабильным является гель, полученный закалкой смеси, приготовленной при 155°. З. Высоцкий

20846. Диффузия воды в сухие желатиновые слои. Амелина К. С., Ковaличев Ф. Ф., Сб. научн. тр. кафедр матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 127—133

Изучена диффузия воды в сухие желатиновые слои (ЖС) толщиной 10—600 μ, полученные путем полива на стеклянную пластинку и последующего высушивания. В пластинку снизу впаяны два электрода, соединенные с источником переменного тока и гальванометром. В опытах отмечалось время с момента нанесения воды на поверхность ЖС до момента достижения водой слоя, непосредственно соприкасающегося с электродами. Из полученных данных найдено соотношение $s^2/t = \text{const}$, где *s* — путь, пройденный водой за время *t*. Исследовано также влияние на скорость диффузии т-ры и времени хранения сухих ЖС. И. Гуревич

20847. **Диспергирующее действие пирофосфата натрия на порошок карбоната кальция. Мацумура, Исидзаки** (ピロリン酸ナトリウムの炭酸カルシウムに對する分散作用. 松村輝男, 岩崎浩一郎), 日本化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1955, 58, № 11, 903—905 (японск.)

2- или 3%-ная суспензия $CaCO_3$ (средний диаметр частиц 2 μ) обладает максим. дисперсностью в водн. р-ре, содержащем 0,07 или 1,0 *г/л* $Na_4P_2O_7$ (I). Адсорбция I на порошке $CaCO_3$ при 25°, определенная колориметрич. методом с молибденовой синью, соответствовала изотерме адсорбции Ленгмюра. Вычисленное значение адсорбции при насыщ. монослое I на $CaCO_3$ (уд. поверхность 1,45 $м^2/г$) составляет 0,00385 *г* I на 1 *г* $CaCO_3$. Максим. дисперсность $CaCO_3$ имеет место в том случае, когда 80% поверхности покрыто молекулами I.

Chem. Abstrs, 1957, **50**, № 18, 12598. K. Inouye

20848. **Исследование флотации по поверхностному потенциалу на границе минерал — раствор. I. Косвенное определение дзета-потенциала по скорости седиментации. Спурный, Добиаш, Гейл** (Studium potenciálů fázových rozhraní minerál — roztok pro účely flotačního výzkumu. I. Nepřímé sledování zeta-potenciálu metodou sedimentačních rychlostí. Spurný Jiří, Dobiáš Bohuslav. Hejl Václav), Chem. listy, 1957, **51**, № 2, 215—218 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1530—1533 (нем.; рез. русск.)

Изучена скорость седиментации *V* и флотируемость частиц флюорита, барита и пирита в зависимости от pH. Результаты показывают, что в определенной области pH *V* является мерой флотируемости этих систем. Miloš Ryba

20849. **Разрушение и последующая адгезия битумных эмульсий. Балланже** (La rupture des émulsions de bitume et l'adhésivité des résidus. Bellanger J.), Rev. gén. routes et aérodr., 1957, **27**, № 309, 41—52. Discuss., 52, 55 (франц.)

Популярная статья.

20850. **Пленочная и капиллярно-удержанная вода в пористой среде. Кусаков М. М., Мекеницкая Л. И.** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 5, 942—945

Измерено кол-во воды и водн. р-ров электролитов, остающееся в образцах (кернах) кварцевого песчаника Туймазинского месторождения после вытеснения водн. фазы азотом под давл. 700 *мм* рт. ст. Остаточная жидкость в пористой среде состоит из пленочной и капиллярно-удержанной воды. Кол-во пленочной воды уменьшается с увеличением конц-ии электролита *C* из-за уменьшения толщины слоя и при высоких *C* весьма мало. Для р-ров $AlCl_3$ толщина слоев меньше, чем для р-ров NaCl. Свойства тонких слоев, изученные в единичных капиллярах (РЖХим, 1956, 77760), полностью сохраняются и в пористых средах. Кол-во жидкости, находящейся в капиллярно-удержанном состоянии (в субкапиллярных порах, целиком заполненных водой, в кольцевых менисках в месте контакта зерен, в тупиковых порах) практически не зависит от природы электролита. И. Слоним

20851. **Монодисперсные аэрозоли. I. Точность измерений распределения размеров частиц по рассеянию света. II. Простой метод измерения распределения размеров частиц. Китани** (單分散煙霧物に關する研究. 第1報. 光散亂による粒度測定の限界. 木谷雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., 1956, **77**, № 8, 1181—1183; № 10, 1621—1623 (японск.)

I. Изучен метод определения размеров частиц в аэрозолях по спектрам Тиндаля высокого порядка. Обсуждена зависимость применимости метода от величины стандартного отклонения размеров частиц.

II. Изучены спектры Тиндаля высокого порядка в аэрозолях стеариновой к-ты, тритолилфосфата, дибутилфталата, диоктилфталата.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 14, 10178. T. Katsurai

20852. **Эффективность столкновений между облачными капельками. Скотленд** (The collision efficiency of cloud droplets. Schotland R. M.), Artific. Stimulat. Rain. London — New York — Paris, 1957, 170—175. Discuss., 176 (англ.)

Описаны модельные опыты с стальными шариками диам. 1,5—15 *мм*, свободно падающими в сосуде шириной 20 и высотой 150 *см*, наполненном конц. р-ром инвертного сахара с вязкостью 20 *пз*. Шарики фотографировались при периодич. мгновенном освещении двумя камерами, расположенными под углом 90°. По снимкам определялись условия, при которых происходили «крит. столкновения», т. е. шарики соприкасались так, что линия их центров была горизонтальной, и отсюда вычислялся коэф. захвата *E*. По принципу подобия результаты перечислялись для случая падающих в воздухе капелек воды. Показано, что в области размеров капелек, в которой по Ленгмюру $E = 0$ ($r_1 = 5—10$ μ, $r_2 \approx 3—9$ μ), в действительности $0 \leqslant E \leqslant 0{,}14$. Н. Фукс

20853. **Определение счетной концентрации туманов и других аэрозолей путем измерения пространственного заряда. Воннегут, Мур, Эренфельд, Смолмен** (Determining the concentration of fogs and other aerosols by a space-charge measuring instrument. Vonnegut B., Moore C. B., Ehrenfeld John, Smallman C. R.), Artific. Stimulat. Rain. London — New York — Paris, 1957, **122**, 130. Discuss., 130 (англ.)

Аэрозоль засасывается в заземленную трубу с радиусом $R = 2$ *см*, по оси которой расположено коронирующее острие (5—6 *кв*). Несколько дальше на оси находится радиоактивный зонд, соединенный с электрометром и служащий для измерения пространственного заряда, полученного аэрозолем. Опыты с туманом диоктилфталата ($r = 0{,}1—0{,}25$ μ) привели к зависимости $V = 3{,}52 \cdot 10^{-8} (P/R)^{3,1}\ S$ (1), где V — показания электрометра (*в*), P — потенциал коронирующего электрода (*в*), S — поверхность капелек, содержащихся в 1 $см^3$ тумана ($см^{-1}$), по которой при известной весовой конц-ии можно определить дисперсность или счетную конц-ию тумана. Из ф-лы (1) следует, что заряды, полученные капельками, пропорциональны r^2, а не r, как обычно принимается для капелек указанного размера. Н. Фукс

20854. **Изокинетическое течение и отбор проб аэрозолей. Уилкокс** (Isokinetic flow and sampling of airborne particulates. Wilcox James D.), Artific. Stimulat. Rain. London — New York — Paris, 1957, 177—182. Discuss., 182—183 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Н. Ф.

20855 К. **Аэрозоли: пыли, дымы и туманы; их физические и физико-химические свойства, промышленное значение и влияние на окружающую местность. Грин, Лейн** (Particulate clouds: dusts, smokes and mists; their physics and physical chemistry and industrial and environmental aspects. Green Henry Lionel, Lane William Rex. London, Spon, 1957, xix, 427 pp., ill., 70 sh.) (англ.)

См. также: Раздел *Химия высокомолекулярных соед.* **и рефераты:** Суспензии 20794, 21273, 21670, 21677. Коллоиды 21293. Дисперсионный анализ 21294. Эмульсии 21680

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

20856. **К вопросу об извлечении редкоземельных элементов из шлама. Миронов Н. Н., Односевцев А. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2208—2211

Произведено выделение суммы гидроокисей редкоземельных элементов из шлама 1-й нейтр-ции методом основного фракционного осаждения аммиаком. В качестве побочного продукта при основном фракционном осаждении может быть получена гидроокись Ti. Метод основного фракционного осаждения аммиаком может быть рекомендован для выделения соединений редкоземельных элементов из бедных ими в-в. Обработка шлама р-ром щелочи как необходимая стадия при выделении редкоземельных элементов позволяет получить дополнительные кол-ва фосфорнокислых солей, а также фтористые соли. Метод основного фракционного осаждения аммиаком позволяет выделить до 90% Ti из шлама, а также из бедных титановых руд. Резюме авторов

20857. **Получение чистого кремния термическим разложением силана. Клещевникова С. И., Покровский Я. Е., Румянцева Е. И.**, Ж. техн. физики, 1957, 27, № 8, 1645—1648

Описаны метод и аппаратура для получения чистого кремния термич. разложением моносилана. Разложение происходит на Ta-ленте при 950°. Монокристаллы обладают уд. электросопротивлением до 50 *омсм* и временем жизни неравновесных электронов до 300 μсек. Из резюме авторов

20858. **Разделение ниобия и титана в виде хлоридных комплексов. Трацевицкая Б. Я., Трусова В. Г., Чижиков Д. М., Корсунская В. Н.**, Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 2, 87—91

Содержание Ti в смешанных хлоридных р-рах с Nb можно снизить до 0,03 *г/л* осаждением в виде $(NH_4)_2TiCl_6$ при низких т-рах и отношении Nb : Ti от 20 : 1 до 50 : 1 при исходном содержании Ti не выше 0,3 *г/л*. Продолжительность осаждения Ti в виде $(NH_4)_2TiCl_6$ 2—2,5 суток. Из резюме авторов

20859. **Зонная плавка сурьмы. Миура** (Sbの Zone-melting. 三浦維四）, **應用物理,** Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, 24, № 5, 203—205 (японск.)

Проведена 10-кратная очистка Sb-стержня зонной плавкой. Спектроскопически установлено, что Al, Co, Cr, Ca, Ni, Cu, Ag и Fe могут быть удалены этим методом, а As, Pb и Sn — нет.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 12778. Hideaki Chihara.

20860. **Получение чистого хлорида бериллия хлорированием берилла. Фирсанова Л. А., Беляев А. И.**, Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 184—192

Установлена возможность непосредственного хлорирования берилла газообразным хлором в присутствии углеродистых в-в при т-ре 1200—1300° с получением смеси хлоридов Be, Al и Si. Исследованы условия разгонки и перегонки в вакууме смеси хлоридов с целью выделения чистого хлорида бериллия.

Резюме авторов

20861. **Исследование реакции образования гидроокиси неодима. Тананаев И. В., Левина М. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1601—1608

Состав осадка, образующегося при добавлении NaOH (I) к р-ру $Nd_2(SO_4)_3$ (II) или $Nd(NO_3)_3$ (III), определяли по разности состава исходной смеси и р-ра после р-ции. При добавлении I к р-ру, содержащему 0,0012 *г/ион* Nd^{3+} в 100 *мл*, выпадает инконгруэнтно растворимая основная соль переменного состава, в которой преимущественной формой является $Nd_2(OH)_4SO_4$ (IV). Когда отношение I : Nd^{3+} достигает 2—3, начинается быстрое замещение SO_4^{2-} в осадке на OH^- с образованием нормальной гидроокиси Nd, загрязненной соосажденными ионами SO_4^{2-}. При дальнейшем повышении отношения I : Nd^{3+} происходит более полное замещение SO_4^{2-} в осадке на OH^-, но чистая $Nd(OH)_3$ при вышеуказанной конц-ии II не образуется. Однако понижением конц-ии II в 10 раз удается выделить чистую гидроокись даже при сравнительно небольшом избытке I. К той же цели ведет промывание горячей водой осадка IV при малой конц-ии ионов SO_4^{2-} в системе. По-видимому, в последнем случае IV подвергается гидролизу. В системе III—I—H_2O при отношении I : III = 0 — 2,5 выпадает основная соль $Nd_2(OH)_5NO_3$ (V), которая, по предположению авторов, отличается конгруэнтной растворимостью. При повышении отношения I : III от 2 до 2,9 р-ция идет только в осадке V и ионы OH^- в р-ре не появляются. При дальнейшем добавлении I р-ция замещения ионов NO_3^- в осадке на OH^- замедляется. Осадок $Nd(OH)_3$ слабее сорбирует нитрат-ионы, что авторы объясняют более сильной диссоциацией нитратов по сравнению с сульфатами. Н. Полянский

20862. **Получение четыреххлористого кремния и четыреххлористого углерода. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Лайне Л. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1401—1402

Установлено образование $SiCl_4$ с колич. выходом при пропускании CCl_4 через контактную массу меди и кремния (20 : 80%) при т-ре 260—300°. Описанный способ может быть рекомендован как препаративный метод получения $SiCl_4$. Резюме авторов

20863. **Получение трихлорида титана восстановлением тетрахлорида титана водородом в дуге. Инграм, Даунс, Марир** (The production of titanium trichloride by arc-induced hydrogen reduction of titanium tetrachloride. Ingraham T. R., Downes K. W., Marier P.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 850—859 (англ.)

Тонкий порошок с содержанием 99,8% $TiCl_3$ высокой чистоты получен восстановлением $TiCl_4$ водородом в дуге. Образующийся в качестве побочного продукта р-ции HCl-газ пропускали над нагретым Ti и регенерированные H_2 и $TiCl_4$ снова использовали для восстановления. Из резюме авторов

20864. **О содержании полифосфорных соединений в гидратированной хлорокиси фосфора и в полифосфорных амидоэфирах тиамина. Ру, Кузини** (Sur la tenéur en composés polyphosphoriques de l'oxychlorure de phosphore hydraté et des esters amides polyphosphoriques de la thiamine. Roux H., Couzini Annick), Experientia, 1954, 10, № 4, 168 (франц.)

Гидратированная хлорокись фосфора (I) состоит из циклич. и длинноцепочечных хлоридов полифосфорных к-т, неустойчивых и легко подвергающихся гидролизу. I может быть использована для получения полифосфорных эфиров тиамина, содержащих в молекуле > остатков фосфорной к-ты. Резюме авторов

20865. **О взаимодействии оксиацетата бериллия со спиртами. Григорьев А. И., Новоселова А. В., Семененко К. Н.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2067—2072

Изучено взаимодействие $Be_4O(CH_3COO)_6$ (I) с метиловым, этиловым и *н*-бутиловым спиртами (ROH). CH_3OH реагирует с I уже на холоду, остальные спирты — при кипячении по схеме $Be_4O(CH_3COO)_6 + 2ROH \rightarrow 3Be(OR)OCOCH_3 + 2CH_3COOH + Be(OH)OCOCH_3$ с образованием растворимого в спиртах основного ацетата $Be(OH)OCOCH_3$ и выпадающих в осадок

полуалкоголятов $Be(OR)OCOCH_3$. Образование полуалкоголятов авторы объясняют слабостью бериллиевой к-ты. Метилацетат $Be(OCH_3)OCOCH_3$ (II), этилацетат $Be(OC_2H_5)OCOCH_3$ (III) и *н*-бутилацетат $Be(OC_4H_9)$-$OCOCH_3$ (IV) бериллия — белые мелкодисперсные порошки, нерастворимые в спиртах, растворимые в C_5H_5N и $CHCl_3$, в горячей воде растворяются с гидролизом; в эфире растворяется лишь IV. II и IV рентгеноаморфны, на рентгенограмме III имеются размытые линии. При нагревании II разлагается в интервале 100—200°; разложение III начинается при 80—90° и резко ускоряется при 150—160°; IV сильно распадается уже при 120°. Термич. разложение полуалкоголятов Be идет по схеме $6Be(OR)OCOCH_3 \rightarrow Be_4O(CH_3COO)_6 + 2BeO +$ + [газообразные продукты]. При длительном нагревании IV с *н*-бутанолом вследствие идущих в системе р-ций этерификации, гидролиза и полимеризации возрастает вязкость и образуется в-во состава, близкого к $3Be(OH)OCOCH_3 \cdot Be(OC_4H_9)OCOCH_3$ (V). Мол. вес V равен ~ 1800, т. е., в 4,5 раза превышает формульный. Полимеризация, по мнению авторов, идет за счет образования координационных связей: получающаяся та-

—Be—O—C=O···Be—O—C=O···Be—O—

ким образом молекулярная сетка включает в себя большое число молекул р-рителя. Такие же полимеры образует IV в р-ре в $CHCl_3$. И. Слоним

20866. **Некоторые наблюдения над гидратированными моноалюминатами кальция и стронция. Карлсон** (Some observations on hydrated monocalcium aluminate and monostrontium aluminate. Carlson Elmer T.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, N 2, 107—111 (англ.)

Гидрат моноалюмината Ca с предполагаемой ф-лой $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ (I) в виде гексагон. призм со слабым двупреломлением и *n* 1,471 получен осаждением из р-ра алюмината Ca при 1° и гидратацией паст алюмината Ca или алюминиевого цемента. При сушке I над $CaCl_2$ удаляются 3 молекулы H_2O без изменения кристаллич. структуры; последняя разрушается лишь при нагревании до 175°. Гидратированный алюминат Sr (II) получен аналогично I в виде мелких игл или призм с *n* 1,478. Содержание гидратной воды в II не было определено, так как II разлагался на $3SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и гиббсит. Рентгенографич. исследование показало подобие структур I и II. Резюме автора

20867. **О солях цинка и кадмия с простейшими органическими кислотами типа RCOOH. Семененко К. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2115—2121

Получены и исследованы $Zn(HCOO)_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$ (I), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (II), $Zn(C_2H_5COO)_2$ (III) и $Zn(н\text{-}C_3H_7COO)_2$ (IV). Изучена термич. устойчивость, определены параметры кристаллич. решеток I и II. Показано, что III и IV по термич. устойчивости, летучести и т. д. сильно отличаются от солей Zn с низшими органич. к-тами типа RCOOH.

Из резюме автора

20868. **Синтез перборатов первой и второй аналитических групп. Цал М. И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 53—68

Показано существование безводн. истинных перборатов NH_4 и K, разработан способ их получения, который может найти промышленное применение и выделены $NH_4BO_3 \cdot NH_4BO_4$, $NH_4BO_3 \cdot 3NH_4BO_4$, KBO_3, $KBO_3 \cdot KBO_4$, KBO_4 и NH_4BO_3. Состав полученных соединений подтвержден, помимо хим., рентгенофазовым и термич. анализами, а также изучением растворимости соединений в водн. р-рах H_2O_2. Обменной р-цией между водно-перекисными р-рами пербората NH_4 и р-рами солей. соответствующих металлов выделены пербораты щелзем. металлов и перборат Be. Из резюме автора

20869. **Изучение соединений алюминия. IV. Исследование состава растворов основного хлорида алюминия с помощью электрофореза на бумаге. V. Влияние концентрации растворов на конденсацию гидроксоалюминиевых ионов и соотношения между конденсацией и путем перемещения при электрофорезе на бумаге. VI. Состав основных сульфатов алюминия, приготовленных из растворов основного хлорида алюминия различного состава. VII. Соотношения между составом растворов основного хлорида алюминия и свойствами основных сульфатов алюминия. VIII. Определение состава основных сульфатов алюминия и продуктов их термического разложения по кривым пиролиза. IX. Исследование основных сульфатов алюминия и продуктов их термического разложения методом инфракрасной спектроскопии. X. Исследование основных сульфатов алюминия и продуктов их термического разложения рентгенографическим методом. Танабэ** (アルミニウム化合物の研究. 第4報. 沪紙電氣泳動による鹽基性鹽化アルミニウム溶液の組成の検討. 第5報. ヒドロクソ. アルミニウムイオンの縮合に及ぼす濃度の影響. および縮合度と沪紙電氣泳動値との關係. 第6報. 種々なる組成の鹽基性鹽化アルミニウム溶液から生成する鹽基性硫酸アルミニウの組成. 第7報. 鹽基性鹽化アルミニウム溶液の組成と鹽基性硫酸アルミニウムの性狀との關係. 第8報. 熱分解曲線による鹽基性硫酸アルミニウムおよびその熱分解物の組成の決定. 第9報. 鹽基性硫酸アルミニウムおよびその熱分解物の赤外線吸收スペクトルによる検討. 第10報. 鹽基性硫酸アルミニウムおよびの熱分解物のX線的研究. 田部日出雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 1, 33—36, 37—40, 41—45, 45—50, 50—54, 54—62, 63—68 (японск.; рез. англ.)

IV. Исследован электрофорез на бумаге р-ров основного хлорида алюминия (ОХА) $Al_{2+n}(OH)_{3n}Cl_6$, содержащих различные отношения гидроксоалюминиевых ионов (ГИ), в присутствии буферных р-ров с pH 3—7. Путь перемещения (ПП) ионов падает с ростом pH; при pH > 5 он растет с увеличением основности (*n*), при pH < 5 — с падением *n*. При pH > 5 ПП пропорционален продолжительности электрофореза для р-ров с $n \geqslant 4$; в р-ре с $n = 1$ скорость перемещения падает со временем, что указывает на наличие ионов более высокой основности в р-рах с $n > 4$ (РЖХим, 1955, 39937). Характер полос перемещения указывает на существование равновесия между рядом ГИ. ПП возрастает с т-рой независимо от *n* и зависит от электролита.

V. Конденсация ГИ $\{Al_x(OH)_y(OH_2)_z\}^{(3x-y)+}$ оловыми мостиками, измеренная по скорости нейтр-ции р-ров действием 0,1 н. HCl, зависит как от т-ры и времени, так и от конц-ии (*c*). Степень конденсации (СК) возрастает в р-рах высокой основности с ростом *c*, а в р-рах низкой основности — с падением *c*; в 1-м случае главную роль играет сближение ионов, во втором — прогрессирующий гидролиз за счет координационно связанной воды. При постоянной основности р-ров ПП при электрофорезе уменьшается с ростом СК.

VI. Состав основных сульфатов алюминия (ОСА), образующихся при смешении р-ров ГИ и SO_4^{2-}, зависит от образца ГИ. Отношения $p = Al : SO_4$ в осадках, выделившихся из р-ров с высокой СК и из р-ров с крайне низкой СК, соответственно равны 3—4 и 1,5. Из сравнительно высококонц. р-ра, полученного введением щелочи в содержащий SO_4^{2-} водн. р-р $AlCl_3$, выделяется осадок ОСА при разбавлении; изучена связь между разбавлением и т-рой гидролиза. При постепенном нагревании р-ра образуется осадок с $p = 3$ независимо от основности р-ра; предложен механизм образования этого осадка.

VII. Свойства ОСА, полученного соединением SO_4^{2-}

и ГИ в р-ре ОХА, зависят от СК ионов. Из ионов с высокой СК образуется глобулярная форма ОСА, легко растворяющаяся в разб. HCl и легко разлагающаяся щелочью на $Al(OH)_3$ и SO_4^{2-}. Р-ры, находящиеся в контакте с осадком ОСА и отделенные от него, имеют существенно различные pH. При образовании ОСА в р-ре pH снижается независимо от способа его получения и *n*.

VIII. Термич. диссоциация различных ОСА ($Al_3(OH)_7SO_4 \cdot 2H_2O$, $Al_4(OH)_{10}SO_4 \cdot 2H_2O$, $Al_{3,5}(OH)_{8,5}SO_4 \cdot H_2O$ и $Al_3(OH)_5(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (I)) изучена с помощью термовесов и хим. анализа остатков. Обнаружены 3 типа кривых пиролиза. I теряет SO_4^{2-} при т-ре $\sim$ 700°, т. е. при т-ре, на $\sim$200° более низкой, чем для других образцов. I содержит воду, связанную двумя разными способами; для воды, отщепляющейся при т-ре $\sim$500°, проявляется ясная кривая разложения. OH удерживается в I при 700°, а в остальных в-вах отщепляется при 500°.

IX. Изучены ИК-спектры поглощения различных ОСА и остаток от их термич. разложения. Широкая полоса поглощения SO_4 наблюдается при 1100 *см*$^{-1}$, но для I, кроме того, наблюдены полосы 1200 и 1025 *см*$^{-1}$, соответствующие координации SO_4 к Al. В ИК-спектрах $MSO_4 \cdot H_2O$, где M — Zn, Fe, Co, Li_2, Cu и Ni, и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ также обнаружено узкое поглощение около 1020 *см*$^{-1}$. Полоса, соответствующая поглощению OH, узка в I и широка в других в-вах; предположено, что это вызывается водой, разлагающейся при т-ре $\sim$ 500°.

X. Изучены дебаеграммы различных ОСА (перечисленных в части *VIII* и $Al_7(OH)_{17}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$) и продуктов их термич. разложения. В отличие от остальных ОСА I является совершенно кристаллическим. Из 5 молекул H_2O, содержащихся в I, 3 молекулы связаны, как в цеолитах, а 2 — как в кристаллогидратах. Остатки от термич. разложения I кристалличны даже после частичного разложения SO_4; при термич. разложении других ОСА при т-ре $>$ 900° остается α-Al_2O_3. Часть III см. РЖХим, 1956, 39288. И. Рысс

20870. **Исследование некоторых процессов образования титанатов и цирконатов. Валеев Х. С., Гай И. А.**, Тр. Гос. исслед. электрокерам. ин-та, 1957, вып. 2, 39—53

Приведены термограммы синтеза $ATiO_3$ (где A — Ba, Sr, Ca, Pb), $PbZrO_3$ и $PbSnO_3$. Установлены т-ры образования $BaTiO_3$ ($\sim$ 1050°), $SrTiO_3$ (1300°), $CaTiO_3$ (1050—1250°). В. Штерн

20871. **Обмен ионами между некоторыми ниобатами калия и танталатами натрия. Лапицкий А. В., Нишанов Д., Дмитриев В. М., Козорезов А. З.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 952—958

Исследован изотопный обмен (ИО) между $KNbO_3 \cdot 2H_2O$ (I) и $KNbO_3$ (II) и между $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 24H_2O$ (III) и $NaTaO_3$ (IV). Скорость ИО в гетерог. системах в зависимости от времени и т-ры изучена с помощью радиоактивных изотопов Nb^{95} и Ta^{182}. Установлено, что ИО между II и его насыщ. р-ром идет в малой степени и не зависит от т-ры. ИО между IV и его насыщ. р-ром независимо от т-ры идет на $\sim$ 1%; равновесие при 50° устанавливается в 2 раза быстрее, чем при 20°. Растворение II и IV является практически односторонним процессом. Степень ИО между активной солью I и ее насыщ. р-ром составляет при 20° $\sim$ 57%, а при 35° $\sim$ 70%, что согласуется с растворимостью I, равной при 20° 126,5 *мг/мл* и при 35° 162,5 *мг/мл*, в пересчете на безводн. соль. Степень ИО между активной солью III и ее насыщ. р-ром находится в прямой зависимости от растворимости и т-ры; растворимость III равна $3{,}25 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* (20°) и $8{,}04 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* (50°). Степень ИО между II (меченным Nb^{95}) и р-ром I составляет 1,7% (20°) и 3,3% (35°), причем обмен происходит моментально. Малая степень ИО между IV (меченным Ta^{182}) и р-ром III, равная $\sim$0,5% (20°) и $\sim$ 1,4% (50°), объясняется малой величиной константы нестойкости гексатанталат-иона. Авторами высказано предположение о наличии генетич. связи между различными типами ниобатов и танталатов. Ю. М.

20872. **Образование комплексных соединений хлоридом калия и хлоридами щелочноземельных металлов. Часть VI. Система KCl-$CaCl_2$-H_2O (реохор, парахор и удельная рефракция). Сривастава, Бос** (Formation of complex compounds between potassium chloride and alkaline earth chlorides. Pt VI. System: $KCl — CaCl_2 — H_2O$ (rheochor, parachor and specific refraction). Srivastava L. N., Bose P. C.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 3-4, 180—188 (англ.)

Измерены вязкость, поверхностное натяжение и показатель преломления водн. р-ров $KCl + CaCl_2$ при различных соотношениях компонентов и рассчитаны значения парахора *P*, реохора *R* и уд. рефракции смеси. На кривых зависимости *P*, *R* и уд. рефракции от состава имеется 6 минимумов, указывающих на образование комплексов состава: $2KCl \cdot CaCl_2$ (I), $3KCl \cdot 2CaCl_2$ (II), $KCl \cdot CaCl_2$ (III), $3KCl \cdot 4CaCl_2$ (IV), $2KCl \cdot 3KCl_2$ (V), $KCl \cdot 2CaCl_2$ (VI). Для I, III, V и VI авторы предлагают координационные ф-лы соответственно $K_2(CaCl_4)$, $K(CaCl_3)$, $2CaK(CaCl_8)$ и $K(CaCl_5)(H_2O)$ с координационными числами 4, 3, 8 и 6. Состав II и IV отвечает агрегатам комлексов или ионным ассоциатам II = I + III и IV = VI + 2 III. Аналогично V можно считать ассоциатом, состоящим из комплексов III и VI. Ч. V сж. РЖХим, 1957, 22337. И. Слони[illegible]

20873. **Изучение реакций образования двойных и смешанных ферроцианидов меди, кадмия и щелочных металлов. Козлов А. С.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1511—1515

При действии $Na_4[Fe(CN)_6]$ (I) или $K_4[Fe(CN)_6]$ (II) на слабоаммиачный р-р соли меди в присутствии избытка аммонийных солей выпадает кирпично-красный осадок, образование которого можно использовать для микрокристаллоскопич. открытия Cu^{2+}; открываемый минимум 0,01 γ. При избытке Cu^{2+} в системе $CuSO_4 — NH_4Cl — NH_4OH — I — H_2O$ выпадает осадок переменного состава. В присутствии избытка I образуется осадок постоянного состава, отвечающего ф-ле $(NH_4)_2CuFe(CN)_6$. Если в качестве осадителя вместо I использовать II, то выпадает осадок темно-вишневого цвета состава $(NH_4, K)_2CuFe(CN)_6$. По мнению автора, р-ция с участием I может быть положена в основу нового объемного метода определения Cu^{2+}. В системе $CdSO_4 — NH_4Cl — NH_4OH — I — H_2O$ при любом отношении $[Fe(CN)_6]^{4-} : [Cd^{2+}]$ выпадает нерастворимый в избытке 1 н. р-ра NH_3 бесцветный осадок состава $5Cd_2Fe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_4Fe(CN)_6$, аналогичный ранее описанному (Тананаев И. В., Козлов А. С., Ж. аналит. химии, 1951, 6, вып. 3, 149) двойному ферроцианиду Cd и K. При использовании в качестве осадителя II выпадает осадок, который, по предположению автора, состоит из двух солей: $5Cd_2Fe(CN)_6 \cdot 4(NH_4)_4Fe(CN)_6$ и $5Cd_2Fe(CN)_6 \cdot 4K_4Fe(CN)_6$. Образование ферроцианидов Cd постоянного состава можно использовать для количественного определения Cd^{2+}. При действии I на слабоаммиачный р-р Cu^{2+} и Cd^{2+} в присутствии ионов NH_4^+ выпадает розовый или кирпично-красный осадок смешанных кристаллов двойных ферроцианидов Cu и NH_4 и Cd и NH_4. Образование этого осадка может служить для открытия Cu^{2+} при разбавлении 1 : 500 000. Н. [illegible]

20874. **Исследование комплексов двухвалентной меди с α-фенилпиридинметанолом-2. I. Константы диссоциации α-фенилпиридинметанола-2. Константы устойчивости комплексов двухвалентной меди. II. Константы устойчивости. Метод функции образования**

ния. Нерастворимые комплексы. Парьо, Тисье (Étude des complexes cuivriques de l'α-phényl-pyridine-méthanol-2. I. Constantes d'ionisation de l'α-phényl-pyridine-methanol-2. Constantes de stabilité des complexes cuivriques. II. Constantes de stabilité. Méthode de la «Fonction de formation». Complexes insolubles. Pariaud Jean-Charles, Tissier Claude), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 7-8, 533—543; 544—552 (франц.)

I. Определены кажущиеся константы диссоциации K_B и K_A α-фенилпиридинметанола-2 (RH), отвечающие соответственно равновесиям $RH_2^+ \rightleftarrows RH + H^+$ и $RH \rightleftarrows R^- + H^+$. При ионной силе $\mu \approx 0,1$ и т-ре 22,4° потенциометрич. методом (р-ры RH в разб. H_2SO_4 титровали р-ром KOH) средние значения pK_B и pK_A найдены $4,43 \pm 0,03$ и $12,61 \pm 0,10$. Электроспектрофотометрич. методом, разработанным Кюршо при исследовании комплексов Cu^{2+} с аминокислотами (РЖХим, 1956, 74646), установлено образование пяти типов комплексов Cu^{2+} с RH и определены кажущиеся константы устойчивости K_1, K_1', K_2, K_2' и K_2'', отвечающие соответственно равновесиям $Cu^{2+} + RH \rightleftarrows [Cu(RH)]^{2+}$; $Cu^{2+} + R^- \rightleftarrows CuR^+$; $Cu^{2+} + 2RH \rightleftarrows [Cu(RH)_2]^{2+}$; $Cu^{2+} + 2R^- \rightleftarrows CuR_2$; $Cu^{2+} + RH + R^- \rightleftarrows [Cu(RH)R]^+$. При $\mu = 0,25$ найдены значения $pK_1 = 2,58$, $pK_1' = 10,88$, $pK_2 = 5,27$, $pK_2' = 20,63$, $pK_2'' = 12,78$. Интервалы значений pH, в которых существуют перечисленные выше комплексы, соответственно 3—5; 5,5—8; 3—5; 4,5—13 и 3,5—5.

II. Видоизмененным методом функции образования (РЖХим, 1956, 39296) определены кажущиеся константы устойчивости пяти перечисленных выше комплексов Cu^{2+} с RH. Найденные величины хорошо совпадают со значениями, определенными электроспектрофотометрич. методом. Выделены в индивидуальном состоянии нерастворимые в воде, спирте и других органич. р-рителях соединения: зеленые [CuR]Cl и [CuR]J, голубое [Cu(RH)](OH)Cl, серо-коричневое 4[CuR]J · 0,5J$_2$, желто-коричневые $[Cu(RH)_2]_2(OH)_2Cr_2O_7$ и $[Cu(RH)_2]Cr_2O_7$. Первые 4 соединения устойчивы до ~200°, 2 последних начинают разлагаться при 50°. Соединения CuR_2 и CuR^+ являются внутрикомплексными, в них R^- — бидентатный адденд, образующий 5-членные циклы (Cu^{2+} связан с атомом N и атомом O спиртовой группы). В комплексах $[Cu(RH)]^{2+}$ и $[Cu(RH)_2]^{2+}$ молекулы RH связаны с Cu^{2+} только через атомы N; благодаря большому объему молекул RH Cu^{2+} не присоединяет больше двух групп RH.

Л. Волштейн

20875. **Спектрофотометрическое исследование внутрикомплексных соединений металлов. Часть I. Сульфосалицилат алюминия. Нанда, Адитья** (Spectrophotometric study of metal chelates. Part I. Aluminium sulphosalicylate. Nanda R. K., Aditya S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 577—580 (англ.)

Измерена оптич. плотность при 500 мμ р-ров, содержащих сульфосалициловую к-ту (I), $Fe(ClO_4)_3$ и $Al(ClO_4)_3$ при pH 2,4 и 25—30°. Для комплекса I с Fe(3+) рассчитан мол. коэф. погашения 2036 и константа диссоциации, равная при ионной силе 0,02; 0,05 и 0,2 соответственно $1,14 \cdot 10^{-5}$, $1,39 \cdot 10^{-5}$ и $1,57 \cdot 10^{-5}$. Методом замещения, используя в качестве индикатора сульфосалицилат железа и принимая, что Al(3+) образует с I комплекс 1 : 1, авторы определили константу диссоциации комплекса $I + Al^{3+}$; при ионной силе 0,02; 0,05 и 0,2 средние значения константы соответственно $1,72 \cdot 10^{-3}$; $1,94 \cdot 10^{-3}$ и $2,58 \cdot 10^{-3}$. И. Слоним

20876. **Синтез и термографическое изучение некоторых комплексных соединений индия. Тронев В. Г., Кочеткова А. П.,** Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 87—99

$(NH_4)_2InCl_5 \cdot H_2O$ (I), $Rb_2InCl_5 \cdot H_2O$ (II) и $Cs_2InCl_5 \cdot H_2O$ (III) получают кристаллизацией из водн. р-ров, содержащих $InCl_3$ (IV) и соответствующий галогенид щел. металла в молярном отношении 1 : 2. На термограмме I обнаруживаются 4 эндотермич. эффекта (ЭЭ). Первый ЭЭ (при 233°) отвечает дегидратации соли и перестройке ее кристаллич. структуры с образованием $NH_4InCl_4 \cdot NH_4Cl$. Второй ЭЭ (при 270°) соответствует или разложению образовавшейся соли на NH_4InCl_4 и NH_4Cl (V) или полиморфному превращению NH_4InCl_4; эти процессы обратимы. Следующий ЭЭ при 315° соответствует разложению соли на IV и V; при 353° происходит сублимация V. Для II первые три ЭЭ и соответствующие превращения наблюдаются при 230—248, 308 и 350°. Термограмма III обнаруживает два ЭЭ. При 258° III обезвоживается с вероятным образованием $CsInCl_4$, который разлагается при 410°. Повышение т-ры дегидратации и т-ры полного распада солей в ряду I—II—III авторы объясняют понижением силы поля катионов в ряду NH_4^+—Rb^+—Cs^+. При взаимодействии спирт. р-ров IV и En выпадает белый осадок $InEn_3Cl_3$, растворяющийся в воде с образованием $In(OH)_3$. При 167° $InEn_3Cl_3$ отщепляет 1 молекулу En, а при 318° происходит полное разложение комплекса. При действии газообразного NH_3 под давлением на $InEn_3Cl_3$ образуется $InEn_2(NH_3)_2Cl_3$, который отщепляет первую молекулу NH_3 при 70°, вторую — при 105°. При действии сухого NH_3 под давлением на р-р IV в эфире образуется $In(NH_3)_4Cl_3$ (VI). При 150° VI отщепляет первую молекулу NH_3, при 180° — вторую, при 286° — третью. Образовавшийся моноаммиакат при 319° возгоняется. При действии NH_3 на VI образуется непрочный гексаммиакат, который при отсасывании переходит в пентаммиакат хлорида индия.

Н. Полянский

20877. **Комплексные соединения редкоземельных элементов. Терентьева Е. А.,** Успехи химии, 1957, 26, № 9, 1007—1035

Обзор. Библ. 131 назв. В. Ш.

20878. **Комплексообразование четырехвалентного церия с ацетат- и оксалат-ионами. I. Выделение церия спектральной чистоты из сернокислого раствора. Рябчиков Д. И., Вагина Н. С.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2109—2114

Установлено, что Ce(4+) образует значительно более устойчивые комплексные соединения с ацетат- и оксалат-ионами, чем 3-валентные лантаниды. Благодаря этому Ce может быть легко выделен из их смеси с выходом 97—98%. Препарат церия, дважды очищенный предлагаемым способом, является спектрально чистым. Быстрое и простое выполнение позволяет рекомендовать метод для получения препарата церия спектральной чистоты. Резюме авторов

20879. **О ферроцианидах неодима. Тананаев И. В., Левина М. И.,** Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 28—40

С применением методов растворимости и потенциометрии изучены р-ции образования ферроцианидов (Ф) Nd при взаимодействии Ф щел. металлов с $Nd(NO_3)_3$ (I). В системе I — $Li_4[Fe(CN)_6]$ — H_2O установлено образование одного только нормального Ф. Ввиду малой скорости установления равновесия в системе р-ция образования Ф Li не может быть использована для быстрого потенциометрич. титрования (ПТ). В системе $Na_4[Fe(CN)_6]$ — I — H_2O при отношениях Ф Na : I, равных 0—075, выпадает осадок нормального Ф Nd. Однако при бо́льших отношениях содержание $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в осадке увеличивается, что авторы объясняют образованием смешанной соли, устойчивой лишь при наличии избытка $Na_4[Fe(CN)_6]$ в р-ре и отличающейся инконгруэнтной растворимостью. Растворимость нормального Ф, по данным пер-

манганатометрич. титрования, составляет $9{,}3 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*, по данным весового определения Nd $1{,}08 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* при 25°. В системе $K_4[Fe(CN)_6]$ — I — H_2O образуется смешанная соль типа $MNd[Fe(CN)_6]$ (II), если отношение компонентов в исходной смеси не выше 0,96. При более высоких отношениях наблюдается понижение отношения $[Fe(CN)_6]^{4-} : Nd^{+3}$ в осадке, причины которого не установлены. Двойной Ф Nd и K содержит 5 молекул гидратной воды и имеет растворимость $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л*. В системах $Rb_4[Fe(CN)_6]$ (или $Cs_4[Fe(CN)_6]$) — I — H_2O образуются двойные Ф типа II. Ф Rb и Nb на 1 молекулу безводн. соли содержит 4 молекулу воды; его растворимость составляет $6 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. Двойной Ф Cs и Nd наименее растворим, и потому эквивалентная точка при ПТ определяется очень точно. Р-цию образования этого Ф авторы рекомендуют для быстрого и точного определения Nd методом ПТ. Н. Полянский

20880. Цитратные комплексы свинца. Часть II. Патнаик, Пани (Citrate complexes of lead. Part II. Patnaik B., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 19—28 (англ.)

В результате взаимодействия частично нейтрализованной аммиаком лимонной к-ты (I) с $Pb(NO_3)_2$ выпадает белый осадок, который после суточного стояния, промывания и высушивания при 105—110° имеет состав $PbC_6H_6O_7$ (II). При образовании II, являющегося 2-основной к-той, реагирует OH-группа I с освобождением иона H^+. Растворимость II в частично нейтрализованной I с увеличением % нейтр-ции сначала уменьшается, достигает минимума, а затем снова возрастает. Минимум растворимости отвечает образованию комплекса состава II с однозарядным анионом I, который преобладает в р-ре. По предположению авторов, II содержит 5- или 6-членные циклы.

$$\left[\begin{array}{c} \text{O——CO} \\ \text{H}_2\text{O—Pb—O—CCH}_2\text{COOH} \\ \text{O—CO—CH}_2 \end{array}\right]^{-} \quad \text{III};$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{O——CO} \\ \text{H}_n\text{O—Pb—O—CCH}_2\text{COO} \\ \text{O—CO—CH}_2 \end{array}\right]^{n-} \quad \text{IV, V}$$

С повышением pH растворимость II повышается в связи с образованием нового комплекса (III). Нейтр-ция свободной группы $COOH^-$ в III ведет к образованию комплекса (IV) ($n = 2$). При дальнейшем повышении pH IV диссоциирует, образуя комплекс (V, $n = 1$), из которого ион SO_4^{2-} в щел. среде не осаждает Pb. Образование II—IV подтверждено кондуктометрич. методом. Константа равновесия (K) р-ции превращения III в IV потенциометрич. методом найдена равной $8{,}08 \cdot 10^{-8}$. K р-ции образования IV из Pb^{2+} и трехзарядного аниона I по данным метода растворимости равна $7{,}47 \cdot 10^{-2}$. Для образования V путем диссоциации IV величина K равна $3{,}17 \cdot 10^{-10}$. Расчетное значение K р-ции образования III из Pb^{2+} и трехзарядного аниона I равно $9{,}3 \cdot 10^5$. Н. Полянский

20881. Аминопроизводные тетрабромида титана. Часть II. Прасад, Трипатхи (Amino derivatives of titanium tetrabromide. Part II. Prasad Sarju, Tripathi Jai Beniprasad), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 452—456 (англ.)

Р-цией эфирных р-ров $TiBr_4$ и ароматич. вторичных и третичных аминов получены кристаллич. комплексные соединения: с метиланилином $[Ti(C_6H_5NHCH_3)_4]Br_4$, светло-желтый, т. пл. 236°; с этиланилином $[Ti(C_6H_5NHC_2H_5)_4]Br_4$, грязно-белый, т. пл. 242°; с бензиланилином $[Ti(C_6H_5NHCH_2C_6H_5)_4]Br_4$, зеленый, т. пл. 167°; с дифениламином $[Ti\{(C_6H_5)_2NH\}_4]Br_4$ (I), желтовато-белый, т. пл. 226°; с диметиланилином $[Ti\{C_6H_5N(CH_3)_2\}_4]Br_4$ (II), светло-серый, т. пл. 136° (разл.); с диэтиланилином $\{[Ti\{C_6H_5N(C_2H_5)_2\}]Br_4$ (III), белый, т. пл. 248°; с хинолином $[Ti(C_9H_7N)_4]Br_4$ (IV), коричневато-серый, т. пл. 122°; с бензальанилином $[Ti(C_6H_5CH{=}NC_6H_5)_4]Br_4$ (V), желтый, т. пл. 160°; с дибензиланилином $[Ti\{C_6H_5N(CH_2C_6H_5)_2\}_4]Br_4$ (VI), пепельно-серый, т. пл. 154°; с *n*-аминодиэтиланилином $[Ti\{(C_2H_5)_2NC_6H_4NH_2)\}_2]Br_4$ (VII), черный, т. пл. 305°. При получении II и III р-р $TiBr_4$ приливают к р-ру амина, во всех остальных синтезах приливают р-р амина к эфирному р-ру $TiBr_4$. Полученные комплексы, как правило, нерастворимы в органич. р-рителях, лишь I, IV, V, VI и VII растворимы в $CHCl_3$, абс. спирте и ацетоне. Р-рами NaOH, Na_2CO_3 и водой при 50° комплексы гидролизуются с выделением $Ti(OH)_4$. II и IV гигроскопичны, но в сухом воздухе или в вакууме устойчивые; VII гигроскопичен, при кипячении гидролизуются. Часть I см. РЖХим, 1957, 65869. И. Слоним

20882. Гетеротрикислоты. VI. Некоторые свойства гетеротрикислот. Кокорин А. И., Полотебнова Н. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 304—310

Все синтезированные гетеротрикислоты (ГТК) P и Si — кристаллич. в-ва, имеющие форму правильных октаэдров, часто со срезанными углами. ГТК, содержащие в качестве аддендов Mo и W, имеют цвет от слабо до интенсивно желтого (в зависимости от кол-ва Mo). Вольфрамованадиевые ГТК оранжево-красные, а молибденованадиевые имеют окраску от красно-оранжевой до рубиново-красной. ГТК хорошо растворимы в C_2H_5OH, C_4H_9OH, *изо*-C_4H_9OH, глицерине, $C_6H_{11}OH$, CH_2O, C_6H_5CHO, CH_3COCH_3, $C_6H_{10}O$, HCOOH и лед. CH_3COOH. Потенциометрич. титрованием 0,2 н. KOH с применением стеклянного электрода и измерением электропроводности и pH водн. р-ров определена основность ГТК P, Si и Ge, содержащих в качестве аддендa V. Основность равна 5 у германиевольфрамованадиевой, германие-, фосфорно- и кремнемолибденованадиевых ГТК и 6 у фосфорно- и кремневольфрамованадиевых ГТК. Соединения этого типа отвечают ф-лам $H_5H_3[Ge(W_2O_7)_5V_2O_6]$, $H_5H_3[Ge(Mo_2O_7)_5V_2O_6]$, $H_5H_2[P(Mo_2O_7)_5V_2O_6]$, $H_5H_3[Si(Mo_2O_7)_5V_2O_6]$, $H_6H[P(W_2O_7)_5V_2O_6]$, $H_6H_2[Si(W_2O_7)_5V_2O_6]$, где на первом месте поставлены ионы водорода, замещаемые на K в р-ции нейтр-ции щелочью. Определены т-ры плавления кристаллогидратов ГТК и показана их зависимость от природы гетерополианионов. Самой низкой т-рой плавления обладают ГТК с центральным атомом Si (34—39°), самой высокой — фосфорномолибденовольфрамовые ГТК (63—89°), причем т-ра плавления возрастает с увеличением содержания W по сравнению с Mo. Для одного и того же соединения т-ра плавления уменьшается с увеличением содержания кристаллизационной воды, которое зависит от условий кристаллизации. Указана возможность применения ГТК как окислителей и как осадителей в некоторых аналитич. р-циях. Фосфорно-, кремнемолибденованадиевые и фосфорномолибденовольфрамовые к-ты имеют окислительные потенциалы в пределах 0,77—0,64 *в*. Устойчивость темно-синих продуктов восстановления ГТК тем больше, чем меньше содержание W. ГТК при известных условиях осаждают катионы NH_4^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Th^{4+}, Pb^{2+}, Zr^{4+} и Hg_2^{2+}, причем осадки нерастворимы или труднорастворимы в неорганич. к-тах. Часть V см. РЖХим, 1957, 26473. Ю. Муромский

20883. Применение хроматографии на бумаге (в растворах электролитов и в воде) при изучении строения и при исследовании механизмов реакций гетерополикислот. I. Фосфорно- и кремнемолибденовые кислоты. Рипан, Дука, Паладн, Стэнеску,

Магер (Anwendung der Papierchromatographie (in Elektrolytlösungen und in Wasser) beim Studium der Struktur und bei der Verfolgung der Reaktionsmechanismen der Heteropolysäuren. I. Phospho- und Silicomolybdänsäure. Ripan R., Duca A., Paladi R., Stănescu D., Mager A.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 421—422 (нем.)

Хроматография на бумаге в р-рах электролитов и в воде особенно пригодна для изучения строения и для исследования механизмов р-ций гетерополикислот (ГПК). Изучено поведение различных конденсированных форм молибдена при pH 8,5—0,2, начиная с Na_2MoO_4. Для сравнения изучены соединения CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, строение которых в твердом состоянии хорошо известно. В области pH 8,5—0,2 изучено образование ГПК из компонентов, начиная с отношения 1R : 1Mo до 1R : 12Mo, где R—Si, P. Хроматографирование в р-рах электролитов различных конц-ий и в воде дает промежуточную картину структуры ГПК в твердом состоянии и в р-ре и позволяет разделить различные конденсированные формы в зависимости от их стабильности. Замечена более высокая стабильность додекамолибдата (pH 1,25) по сравнению с гексамолибдатом (pH 3,8) в кремнемолибденовой к-ты (I) (pH 1,7) по сравнению с фосфорномолибденовой (II) (pH 1,7). II сходна с одной из додекамолибденовых к-т (pH 1,7), но в отличие от нее стабильна при изменении pH и разбавлении. Установлено существование соединения, промежуточного между II и изополимолибденовой (III) к-тами. Изучено разложение III (pH 2,1), II и I гидроокисями K и Ba. Выяснена устойчивость ГПК и изополикислот в зависимости от конц-ии H+ (pH 0,3—4). Исследование стабильности свежеприготовленных и застаревших р-ров и других свойств привело к выводу о различном распределении атомов Mo в конденсированной молекуле ГПК. Расшифровка хроматограмм свежих и застаревших р-ров показала, что для образования ГПК насыщ. типа 1R : 12Mo необходимо предварительное образование одной из конденсированных форм Mo (по крайней мере гексамолибдата). Существуют также соединения ненасыщ. типа 1R : 3Mo, 1R : 6Mo и 1R : 9Mo. Изучение ГПК с помощью хроматографии на бумаге подтверждает данные колориметрич. и спектроскопич. анализов об изменении ГПК во времени. Ю. Муромский

20884. Комплексы **четырехвалентного ванадия. IX. Положение ванадил-иона в ряду Ирвинга — Вильямса. Трухильо, Брито** (Complejos de vanadio (IV). IX. La colocación del ion vanadilo en la serie de Irving y Williams. Trujillo R., Brito F.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, 53, № 6, 441—446 (исп.; рез. нем.)

В результате сопоставления констант устойчивости некоторых комплексов VO^{2+} и 2-зарядных ионов переходных металлов 1-го ряда с определенными аддендами установлено, что VO^{2+} занимает следующее место в ряду Ирвинга — Вильямса: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < VO^{2+}$. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 4086. Резюме авторов

20885. **Соединения пятивалентного урана. II. Пента-*н*-алкоголяты урана. Брэдли, Чаттерджи** (Quinquevalent compounds of uranium. II. Uranium penta-*n*-alkoxides. Bradley D. C., Chatterjee A. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 279—282 (англ.)

Исследованы свойства пента-*н*-алкоголятов урана $U(OR)_5$, где R—CH_3 (I), C_2H_5 (II), *н*-C_3H_7 (III), *н*-C_4H_9 (IV) и *н*-C_5H_{11} (V). Синтез II описан ранее (часть I, РЖХим, 1957, 63280). I выделяется в виде кристаллов цвета ржавчины после длительного кипячения II с избытком CH_3OH и охлаждения р-ра. III получен отгонкой р-рителя от продукта р-ции I с избытком *н*-C_3H_7OH и C_6H_6 и последующей перегонкой остатка в вакууме; аналогичными методами получены IV (из I) и V (из III). I сублимируется при 140—150°/0,01 *мм*. II—V коричневые подвижные жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения или диспропорционирования; т. кип. их соответственно равны 161°/0,05 *мм*, 181°/0,07 *мм*, 206°/0,15 *мм* и 246°/0,05 *мм*. Эбулиоскопически определенные в бензоле средние степени полимеризации I—V соответственно равны 3,01; 1,90; 1,95; 1,94 и 1,94 и почти не зависят от конц-ии. Свойства I—V близки к свойствам алкоголятов Nb и Ta (РЖХим, 1956, 9865; 1957, 19269). Предположено, что в димерах координационное число равно 6, а I является равновесной смесью димера и тетрамера (координационное число 8). И. Рысс

20886. **Комплексные соединения шестивалентного урана с некоторыми органическими веществами. II. О внутрикомплексных солях уранил-иона с некоторыми производными 2-нафтола и 1,2-нафтохинона. III. Осаждение урана из водных растворов с помощью некоторых соединений, родственных 1-нитрозо-2-нафтолу. Савич И. А., Пикаев А. К., Рыков А. Г., Спицын Викт. И.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 12, 2742—2745; 2746—2748

II. Получены 3-бром-1,2-нафтохинонмоноксим-1-ат уранила $(C_{10}H_5NO_2Br)_2UO_2$ (I) и 3,4-дихлор-1,2-нафтохинонмоноксим-1-ат уранила $(C_{10}H_4NO_2Cl_2)_2UO_2$ (II) сливанием спирт. р-ров $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (III) и $C_{10}H_6NO_2Br$ (IV), соответственно $C_{10}H_5NO_2Cl_2$ (V), в мол. отношении 1 : 2. Для получения I р-р III в C_2H_5OH вливали в кипящий р-р IV в C_2H_5OH, смесь кипятили 30 мин. Выпавший мелкокристаллич. порошок кирпично-красного цвета отфильтровывали, промывали бензолом до исчезновения окрашивания бензола и сушили на воздухе при комнатной т-ре. Его состав $(C_{10}H_5NO_2Br)_2UO_2 \cdot 2C_2H_5OH$ (VI). Кристаллосольват VI теряет спирт в интервале т-р 80—170°, превращаясь в I темно-бордового цвета. I образует с H_2O гидрат $(C_{10}H_5NO_2Br)_2UO_2 \cdot 3H_2O$ оранжевого цвета. Для получения II смесь р-ров III и V в CH_3OH нагревали 30 мин., выпавший ярко-красный осадок отфильтровывали, промывали CH_3OH и высушивали на воздухе. I и II плохо растворимы в воде и большинстве органич. р-рителей. Растворимость I и II в воде при 25° составляет $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *г* U соответственно в 100 *г* р-ра. Сделана попытка установить экспериментально преимущественную тенденцию UO_2^{2+} к комплексообразованию с какой-либо определенной внутрикомплексообразующей группировкой (ВГ), что указывало бы на пути синтеза внутрикомплексных соединений с желаемыми свойствами. Установлено, что IV и V, имеющие ВГ —C(O)—C(NOH)—, образуют комплексные соли с UO_2^{2+}. Диоксим-1,2-нафтохинона (ВГ—C(NOH)—C(NOH)—) и 1-нитрозо-2-аминонафталин (ВГ—C(NO)=C(NH_2)—) в данных условиях комплексных соединений с UO_2^{2+} не образуют; соосаждения U также не происходит. 2-окси-1,4-нафтохинонмоноксим-1 (ВГ=C(OH)—C(NOH)—) и 1-нитро-2-нафтол (ВГ—C(NO_2)=C(OH)—) осаждают уран лишь за счет увеличения его выпадающими в кислой среде нафтолами.

III. Потенциометрич. титрованием р-ра $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ спирт. р-ром 3-бром-1,2-нафтохинонмоноксима-1 (VII) найдено, что при pH 2,7 VII количественно осаждает уран из р-ров с конц-ией < 0,06 *г/л* U. VII может быть использован в качестве осадителя на уран. Установлено, что 3,4-дихлор-1,2-нафтохинонмоноксим-1 как осадитель на уран использовать нельзя, так как он неполностью осаждает уран из водн. р-ров. Часть I см. РЖХим, 1957, 65872. Ю. Муромский

20887. О гидратах диоксалатуранил аммония. Черняев И. И., Головня В. А., Щелоков Р. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1763—1767

Диоксалатуранил аммония (I), образующийся при взаимодействии оксалата уранила и водн. р-ра оксалата аммония при 80—90°, выделяется из р-ра в виде кристаллов трех типов. При медленном испарении разб. р-ра или медленном охлаждении горячего конц. р-ра вначале образуются гексагон. бипирамиды тригидрата I. Для одноосных отрицательных гексагон. кристаллов тригидрата n_m 1,580, n_p 1,480. При длительном стоянии р-ра, из которого выкристаллизовался тригидрат, его кристаллы превращаются в кристаллы дигидрата I — толстые двуосные призмы, положительные, n_g 1,636, n_p 1,535. Превращение необратимо, при комнатной т-ре более устойчив дигидрат. Когда р-р I выпарен почти досуха, на стенках стакана образуются длинные тонкие нити, состав которых соответствует смеси дигидрата I и оксалата аммония. Термографич. анализ показывает, что дигидрат I последовательно теряет 2 молекулы H_2O при 87 и 100°; тригидрат I теряет 1 молекулу H_2O при 65° и 2 при 100°. Исходя из координационного числа 6 для диоксалатоуранил-иона авторы приписывают ди- и тригидрату I координационные ф-лы $(NH_4)_2$-$[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ и $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$.

И. Слоним

20888. Спектрофотометрическое исследование комплекса уранил-иона с редуктоном. Хойман (Spectrophotometric study of the uranyl complex of reductone. **Hojman Jolanda M.**), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 17—24 (англ.)

Свежеприготовленный р-р многократно перекристаллизованного редуктона (R) имеет 1 максимум поглощения (МП), находящийся при pH 4,84 при 270—275 *мμ*. С повышением pH до 6,56 МП смещается в сторону более длинных волн и находится при 288—290 *мμ*. Во времени светопоглощение р-ра R быстро уменьшается. В присутствии иона UO_2^{2+} также происходит значительное понижение поглощения и деформация кривой поглощения; МП исчезает. По данным метода непрерывных изменений, в р-ре с pH 5,46 и ионной силой 0,1 образуется комплекс состава UR, для которого авторы дают следующие вероятные ф-лы: $[(C_3H_3O_3)_3U_3O_8(OH)]^{2-}$ и $[(C_3H_3O_3)_3U_3O_8(OH)_2]^{3-}$. В этом комплексе, заметно диссоциирующем, R играет роль монодентатного адденда. Комплекс достаточно устойчив при pH 5—7. В более кислых средах окраска ослабевает и выпадает осадок продукта восстановления. В щел. среде выпадает гидроокись уранила. В р-ре, забуференном ацетатной смесью с pH 5,37, возможно спектрофотометрич. определение U в виде UR при 440, 480, 500 и 520 *мμ*. При конц-ии U 38—114 *γ/мл*, конц-ии R 0,6% и конц-ии буферной системы в смеси 0,1 *г-экв/л* закон Бера выполняется.

Н. Полянский

20889. Изучение условий осаждения ферроцианида уранила из водных растворов. Сочеванов В. Г., Шмакова Н. В., Волкова Г. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2049—2057

Оптимальными условиями осаждения уранила $K_4Fe(CN)_6$ (I) является проведение р-ции в 1 *М* р-ре KNO_3 при pH 2—4 и т-ре 50—60°. В отсутствие избытка I состав осадка ферроцианида уранила отвечает ф-ле двойной соли $K_4(UO_2)_4[Fe(CN)_6]_3$, растворимость которой приближенно равна растворимости $BaSO_4$. В р-рах KNO_3 уран может быть точно определен амперометрич. титрованием его р-ром I.

Резюме авторов

20890. К свойствам трехвалентного марганца. Тараян В. М., Экимян М. Г., Кочарян А. И., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 2, 105—115 (рез. арм.)

Методом потенциометрич. титрования установлено, что в присутствии пирофосфата и фторида перманганат восстанавливается солью Мора и $K_4[Fe(CN)_6]$ по схеме: $MnO_4^- + 4e + 8H^+ = Mn^{3+} + 4H_2O$; $Mn^{3+} + e = Mn^{2+}$. Р-р $Hg_2(NO_3)_2$ восстанавливает перманганат в соединение Mn(3+). При pH ~ 2 характер протекающей р-ции не зависит от природы присутствующего комплексообразователя. $KMnO_4$ в присутствии фторида восстанавливается $NaNO_2$ согласно р-ции $MnO_4^- + 4e + 8H^+ = Mn^{3+} + 4H_2O$. $Na_2S_2O_3$ и $NaAsO_2$ в присутствии пирофосфата (pH ~ 6) восстанавливают перманганат до соединений Mn(3+). KJ восстанавливает перманганат до Mn(3+) (комплексообразователь пирофосфат, pH ~ 6) и до Mn(2+) (комплексообразователь фторид, pH ~ 3).

Из резюме авторов

20891. К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 1, 7—10 (рез. арм.)

Установлено, что 7-валентный Re (в присутствии SCN^-) восстанавливается $Hg_2(ClO_4)_2$ до 4-валентного. Восстановление проходит на холоду в 3,5—3,6 н. HCl. Электролизом окрашенного рений-роданидного комплексного соединения (I) показано, что переноса окрашенного слоя в сторону катода или анода не наблюдается, т. е. подтверждается отсутствие у I заряда. Состав I соответствует ф-ле $Re(SCN)_4$.

Резюме авторов

20892. Окисление цистеина железом и перекисью водорода. Невилл (The oxidation of cysteine by iron and hydrogen peroxide. **Neville Roy G.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2456—2457 (англ.)

Показано, что в отсутствие O_2 добавление небольшого кол-ва Fe^{3+} к слабокислым р-рам цистеина (I) дает неустойчивый пурпурный комплекс Fe^{3+} с I (II), но окраска сохраняется $\leqslant$ 0,5 сек. При аналогичных опытах в щел. среде (pH 8—9) окраска сохраняется 20—40 мин. в зависимости от конц-ии I. Разложение II сильно катализируется ионами H^+. Изучалась скорость окисления I перекисью водорода в отсутствие и в присутствии Fe^{2+}, очень сильно ускоряющего окисление I в цистин (III). Первоначально образуется комплекс Fe^{2+} с I (IV). H_2O_2 окисляет IV в II, но II вследствие внутримолекулярного окисления и восстановления сразу же превращается в комплекс Fe^{2+} с III. С избытком I последний комплекс дает свободный III и IV, что ведет к повторению цикла вплоть до израсходования H_2O_2. Изучен спектр поглощения II.

Л. Волштейн

20893. О сильном *транс*-влиянии гидроксогруппы у диоксиминов трехвалентного кобальта. Аблов А. В., Самусь Н. М., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1265—1268

$[CoH_2O(DH)_2NO_2]$ (I), где DH — остаток диметилглиоксима, при действии р-ра щелочи полностью переходит в р-р в виде $K[Co(DH)_2(OH)(NO_2)]$ (II). При легком нагревании этого р-ра выпадает красно-коричневый кристаллич. осадок $K[Co(DH)_2(OH)_2] \cdot 3H_2O$ (III). Аналогично получается $Na[Co(DH)_2(OH)_2] \cdot 5H_2O$ (IV). Переход I в III можно объяснить на основании закономерности *транс*-влияния И. И. Черняева, если предположить, что в диоксиминах Co(3+) гидроксогруппа обладает более сильным *транс*-влиянием, чем группа NO_2. При действии HNO_3 на III образуется $[Co(H_2O)_2(DH)_2]NO_3$, причем отчетливо видно образование промежуточного продукта $[CoH_2O(DH)_2OH]$ (V). В чистом виде V был получен осторожным действием K_2CO_3 на $[CoH_2O(DH)_2Cl]$. Взаимодействие $[CoH_2O(DH)_2NCS]$ с NaOH приводит к об-

разованию сначала $Na[Co(DH)_2(NCS)(OH)]$, а затем IV. V является неэлектролитом, водн. р-р ($V = 1000$ *л/моль*) имеет pH 7,02, р-р **III** имеет pH 9,46, а р-р V—pH 5,79. Учитывая, что в диоксиминах $Co(3+)$ изороданогруппа обладает большей *транс*-активностью, чем группа NO_2, эти 3 группы можно расположить в следующем порядке по возрастающей *транс*-активности: $OH > NCS > NO_2$. А. Аблов

20894. **Применение физико-химического анализа для изучения солей кобальта с тиомочевиной. Ахмедли М. Г., Башкиров Э. А.** (Кобалт дузлары илә тиокарбамид арасында кедән реаксияларын физики-кимјәви анализ усулу илә өјрәнилмәси. Әһмәдли М. Г., Бәширов Э. А.), Элмиәсәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 1, 25—37 (азерб.; рез. русск.)

Целью работы было выявление возможности применения физ.-хим. анализа для изучения состава комплексов Co с $CS(NH_2)_2$ (**I**) и выяснение характера этих комплексов ионообменными р-циями. Была изучена оптич. плотность систем, образованных $Co(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co(C_2H_3O_2)_2$ с **I**. Методом Остромысленского, Жоба, Бабко установлено образование следующих соединений: $[Co(CSN_2H_4)_4](NO_3)_2$, $[Co_2(CSN_2H_4)_7]Cl_4$, $[Co(CSN_2H_4)_4]SO_4$, $[Co(CSN_2H_4)_4](C_2H_3O_2)_2$. Правильность выводов, полученных в результате физ.-хим. анализа, подтверждена изучением р-ров методом ионного обмена с использованием анионитов (марки АН-2Ф, ПЭ-9, ЭД-10) и катионита (марки КУ-2). Показано, что окрашенная часть комплекса является катионом, состоящим из иона Co и I, а анион состоит из ионов Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и $C_2H_3O_2^-$. А. Аблов

20895. **О некоторых специфических особенностях ионов $[IrCl_6]^{3-}$ и $[IrBr_6]^{3-}$. Белоусов Е. А., Гринберг А. А.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 32—40

Показано, что при осаждении $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (I) из р-ров, содержащих ионы $[PtCl_6]^{2-}$ и $[IrCl_6]^{3-}$ (II), действием избытка NH_4Cl происходит заметное соосаждение Ir. Установлено, что причиной соосаждения Ir является происходящее в процессе осаждения I окисление $[IrCl_6]^{3-}$ до $[IrCl_6]^{2-}$ и образование $(NH_4)_2[IrCl_6]$ (III), изоморфного с **I**. Окислителем являются ионы $[PtCl_6]^{2-}$, восстанавливающиеся до $[PtCl_4]^{2-}$. При длительном стоянии р-ра II в нем происходят изменения, в результате которых окисление и соосаждение Ir при осаждении I не наблюдаются. Отмечено также, что при длительном стоянии происходит своеобразное изменение электропроводности р-ров (III), также как и $(NH_4)_2[IrBr_6]$ (**IV**),—в начале электропроводность растет, затем проходит через максимум и начинает снижаться. Авторам не удалось выделить соединений Ir, образующихся при стоянии р-ров III и IV. В. Шмидт

20896. **Исследование взаимодействия некоторых *цис*-диамминтетрацидосоединений платины с пиридином. Рубинштейн А. М., Ильясова А. К.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1785—1789

Изучены р-ции внутрисферного замещения в *цис*-$[(NH_3)_2Br_4Pt]$ (I), *цис*-$[(NH_3)_2NO_2Br_3Pt]$ (**II**) и *цис*-$[(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2Pt]$ (**III**) при действии избытка пиридина (Py). Направление и характер р-ций зависят от т-ры. I растворяется в избытке Py при комнатной т-ре; из р-ра выделяется граневой триаммин $[(NH_3)_2PyBr_3Pt]Br \cdot 4Py$ (**IV**), теряющий весь Py при 100°. При перекристаллизации **IV** из воды получен $[(NH_3)_2PyBr_3Pt]Br \cdot H_2O$ (**V**), показатели преломления n_g 1,780, n_p 1,738; при нагревании в воде **V** превращается в I. Действием KOH на р-р **V** осажден желтый амид $[NH_2(NH_3)PyBr_3Pt]$, превращающийся действием HBr в **V**. $[(NH_3)_2PyBr_3Pt]_2 \cdot [PtBr_4]$ труднорастворим в воде. При нагревании I с Py в результате сложных окислительно-восстановительных процессов количественно образуется *транс*-$[Py_2Br_4Pt]$ (**VI**), красные микрокристаллы, нерастворимые в спирте, бензоле, толуоле, ацетоне, диоксане и эфире, $n > 1,78$. Промежуточно выделяется осадок белого $[PtPy_4]Br_2$ (**VII**), образующего пентагидрат при перекристаллизации из воды. При медленном восстановлении **VI** гидразином образуется *транс*-$[Py_2Br_2Pt]$. *Цис*-$[(NH_3)_2Cl_4Pt]$ реагирует с Py при нагревании так же, как I; при комнатной т-ре выделены белый $[PtPy_4]Cl_2$ и желтый *транс*-$[Py_2Cl_4Pt]$. Комплекс II получен окислением бромом *цис*-$[(NH_3)_2NO_2BrPt]$ (**VIII**), синтезированного кристаллизацией эквимолярных кол-в $[(NH_3)_2Br_2Pt]$ и $[(NH_3)_2(NO_2)_2Pt]$; из **VIII**, синтезированного действием р-ра NH_3 на $K_2[Pt(NO_2)Br_3]$, не удалось получить **II**. Как при комнатной т-ре, так и при нагревании при действии избытка Py на **II** образуются примерно эквимолярные кол-ва **VI** и **VII**. При действии Py на **III** при комнатной т-ре образуется граневой триаммин $[(NH_3)_2Py(NO_2)_2BrPt]Br \cdot Py$ (**IX**), легко отщепляющий внешнесферный Py и образующий нерастворимый осадок бромоплатинита; при нагревании водн. р-ра **IX** выделяется **III**. При нагревании **III** с избытком Py образуется смесь **VI** и **VII**. Обсужден вероятный механизм окислительно-восстановительных р-ций, протекающих при нагревании **I**, **II** и **III** с Py. И. Рысс

20897. **О взаимодействии некоторых *транс*-диамминтетрацидосоединений платины с пиридином. Рубинштейн А. М., Ильясова А. К.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1799—1806

Изучены р-ции внутрисферного замещения в *транс*-$[(NH_3)_2Br_4Pt]$ (I), *транс*-$[(NH_3)_2NO_2Br_3Pt]$ (II) и *транс*-$[(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2Pt]$ (III) при действии пиридина (Py). Характер и направление р-ций зависят от т-ры. При комнатной т-ре в I и II происходит ожидаемое по закономерности *транс*-влияния замещение одного атома Br на координатах Br—Pt—Br. Выделены: желтые иглы *транс*-$[(NH_3)_2Py_2Br_2Pt]Br_2 \cdot Py$, при перекристаллизации которого отщепляется внешнесферный Py, а иногда образуется I; нерастворимые $[(NH_3)_2Py_2Br_2Pt] \cdot X$, где X—$PtBr_6$, $PtBr_4$ или $(OC_6H_2(NO_2)_3)_2$; красные октаэдры II, $n > 1,780$; оранжевый *транс*-II·2Py, превращающийся на воздухе в II; желтый $[(NH_3)_2NO_2Br_2PyPt]Br \cdot 3Py$, легко отщепляющий внешнесферный Py; ромбич. желтые пластинки III; оранжево-желтый III·2Py, легко превращающийся на воздухе в III. При синтезе III действием Br_2 на холодную водн. взвесь $[(NH_3)_2(NO_2)_2Pt]$ промежуточно образуются красные кристаллы сверхкомплексного соединения $[(NH_3)_2(NO_2)_2Pt] \cdot [(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2Pt]$. Замещение на Py во внутренней сфере III не происходит при комнатной т-ре. Подтверждено отсутствие лабилизации заместителей в *транс*-положении к нитрогруппе в соединениях $Pt(4+)$. При нагревании I, II и III с Py проходят сложные окислительно-восстановительные р-ции, при которых образуется $[Pt(NH_3)_2Py_2]Br_2$. И. Рысс

20898. **Внутрикомплексные соединения пиридоксилиденовых аминокислот. Кристенсен** (Metal chelates of pyridoxylidene amino acids. Christensen Halvor N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4073—4078 (англ.)

К р-рам валина и других аминокислот (АК) в эквивалентном кол-ве водн. или метанольного р-ра NaOH добавляли пиридоксаль; образовывались Na-соли шиффовых оснований. К ним добавляли ацетаты ряда металлов и получали кристаллич. осадки внутрикомплексных солей с пиридоксилиденовыми аминокислотами (ПАК) состава: $M(HA)_2$ (I) (M—

Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}), $Cu^{2+}AH_2O$ (II), $Fe^{3+}(HA)A$ (III), где HA^- — отрицательные ионы ПАК, способные (в результате отрыва H^+ от фенольной группы) переходить в A^{2-}. В I HA^- — бидентатный адденд, связанный с M посредством атома N исходной АК и группы COO^-; протоны фенольных групп HA^-, переходят к атомам N пиридинового кольца с образованием биполярной структуры. В II A^{2-} — тридентатный адденд; Cu^{2+} связан с атомом N АК, с группой COO^- и с атомом O фенольной группы. В III HA^- и A^{2-} — тридентатные адденды; протон фенольной группы HA^- переходит к атому N пиридинового кольца. Изучались кривые потенциометрич. титрования полученных соединений соляной к-той, ИК-спектры этих соединений и изотопный обмен между ними и меченными по металлу комплексами с исходными АК. Л. Волштейн

20899. **Химизм реакций образования виннокислых комплексных соединений. Цимблер М. Е., Дереновский В. И.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 454—459

Изучена кинетика диализа систем $Cu(OH)_2$ — цитрат Na и $Fe(OH)_3$ — тартрат Na и показано, что при избытке гидроокиси металла в системе образуются золи. Свободных комплексных соединений в р-ре нет, так как они адсорбируются избытком гидроокиси по ур-нию $[M(OH)_3]_x + HT = [M(OH)_3]_{x-1}$ $(OH)_2MT + H_2O$. В системе $FeCl_3$ — щел. р-р тартрата Na при $pH \geqslant 13{,}6$ имеется золь и комплексное соединение, а при $pH \leqslant 13{,}2$ — комплексное соединение. Криоскопич. методом подтверждено изученное ранее (РЖХим, 1955, 45703) комплексообразование в р-рах $KNaC_4H_4O_6$—$CuSO_4$ и $Na_2C_4H_4O_6$—$ZnSO_4$ и показано, что в системах $H_2C_4H_4O_6$—$CuSO_4$ и $H_2C_4H_4O_6$—$ZnSO_4$ комплексы не образуются. В системах $NaHC_4H_4O_6$—$ZnSO_4$ и $NaHC_4H_4O_6$—$CuSO_4$ также не образуются комплексы типа двойных солей. Описанным ранее (РЖХим, 1957, 30295) методом с применением O^{18} в качестве изотопного индикатора доказано, что тартратные комплексы Co(2+) и Cu(2+) в щел. среде образуются за счет замещения H спиртовых групп анионов $C_4H_4O_6^{2-}$ либо за счет спиртовой и гидроксильной групп совместно по ур-ниям $M^{2+} + OH^- + C_4H_4O_6^{2-} = [MC_4H_3O_6]^- + H_2O$; $M^{2+} + 2OH^- + C_4H_4O_6^{2-} = [MC_4H_2O_6]^{2-} + 2H_2O$. Авторы считают, что таков же механизм комплексообразования и других металлов с оксикислотами в щел. среде. И. С.

20900. **Координационные соединения, внутрикомплексные соединения и общая химия. Мартинетт** (Coordination compounds, chelates and general chemistry. Martinette Mary), Sci. Counselor, 1957, 20, № 2, 52—53, 64 (англ.)

Популярная статья. В. Ш.

20901. **Координационная химия гетерополикислот. Ниимура** (ヘテロ縮合酸の配位化學·新村陽一). 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 6, 33—38 (японск.)

Обзор. Библ. 30 назв. В. Ш.

20902. **Степень окисления нуль. II. Колтон** (Die Oxydationsstufe Null. II. Colton Ervin), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 19-20, 227—230 (нем.)

Обзор работ по комплексным соединениям, в которых центральный атом металла имеет формальную степень окисления нуль. Рассмотрены соединения Mn, Co, Cr, Ni, V, Pd и Pt. Библ. 20 назв. Пред. сообщение см. РЖХим, 1955, 13791. И. Слоним

20903. **По поводу статей Б. Ф. Ормонта «О современном состоянии теории комплексных соединений» (сообщения I и II). Дискуссия. Яцимирский К. Б.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1975—1977

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 22621.

20904. **Об определении понятия «комплексное соединение» и использовании в теории комплексных соединений структурных данных и термохимических радиусов. Ормонт Б. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1977—1982

Дискуссионная статья. См. пред. реф.

20905. **Кривая конверсии для каустификации карбоната натрия. Гоштялек** (Konversní křivka pro kaustifikaci uhličitanu sodného. Hoštálek Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 682—685 (чешск.)

Исследовано равновесие обратимой р-ции $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3$ при 100° в широком интервале конц-ий Na_2CO_3 и построена кривая конверсии. Расхождение данных различных авторов объяснено, с одной стороны, неточностью определения соды в присутствии NaOH методом Винклера, с другой стороны — свойствами примененной извести. Избыток извести и продолжительность перемешивания не оказывают влияния на конверсию. V. Růžička

20906. **Кривая конверсии для каустификации карбоната калия. Гоштялек, Долежал** (Konversní křivka pro kaustifikaci uhličitanu draselného. Hoštálek Zdeněk, Doležal Dobroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 4, 766—768 (чешск.)

Р-ция между K_2CO_3 и $Ca(OH)_2$ протекает и объясняется так же, как аналогичная р-ция $Ca(OH)_2$ с Na_2CO_3 (см. пред. реф.). Авторами построена кривая конверсии для этой р-ции и сопоставлены кривые конверсии для Li_2CO_3, K_2CO_3 и Na_2CO_3. Зависимость конверсии от исходной конц-ии оказалась для всех приведенных карбонатов щел. металлов одинаковой. V. Růžička

20907. **О влиянии ионов меди и алюминия на поведение сурьмы при нейтрализации сернокислых цинковых растворов. Духанкина Л. С., Хан О. А.**, Тр. Алтайск. горнометаллург. н.-и. ин-та, 1957, 4, 84—88

Исследован процесс осаждения Sb при нейтр-ции сернокислых цинковых р-ров, содержащих ионы Cu и Al. В. Штерн

20908. **Разделение цинка и сульфата аммония в аммиачных растворах. Соболь С. И., Спиридонова В. И.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1957, № 13, 89—101

20909. **Гидролиз эфиров, содержащих бор. Джеррард** (Hydrolysis of esters containing boron. Gerrard W.), Chemistry and Industry, 1956, № 1, 25 (англ.)

Автор сравнивает скорость гидролиза эфиров арилборных к-т, BCl_3 и его комплекса с пиридином, триалкилборатов, трифенилбората и его комплекса с пиридином и отмечает, что обнаруженные закономерности нельзя объяснить одной лишь электронной недостаточностью атома B и влиянием на нее других атомов. Следует учесть также возможность стерич. препятствий, которые объясняют, напр., устойчивость к гидролизу триалкилбората, полученного из 1,1,1,3,3,3-гексахлоризопропанола. И. Слоним

20910. **Разложение треххлористого азота в растворе четыреххлористого углерода. Шушунов В. А., Павлова Л. З.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2272—2274

Измерена скорость и определен порядок р-ции термич. разложения NCl_3 в р-ре CCl_4. Из температурной зависимости константы скорости вычислена энергия активации, равная 32 *ккал*. Установлено, что жирные спирты сравнительно легко реагируют с NCl_3 с образованием NH_4Cl, HCl и соответствующего карбонильного соединения. Резюме авторов

20911 Д. **Исследование дегидратации гидроокисей алюминия.** Птижан (Contribution à l'étude de la deshydratation des hydroxydes d'aluminium. Petitjean Maro. Thèse. ingr-doct., Fac. sci. Univ Lyon, 1955, 121 p., ill.) (франц.)

См. также: Элементы и простые в-ва 20438, 20560, 20561, 21968. Строение и св-ва молекул и кристаллов 20354, 20357, 20414, 20442—20444, 20446—20450, 20457, 20465, 21521—21523. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 20658, 20666—20670. Комплексные соед. 20349, 20391, 20413, 20415, 20455, 20456, 20756, 20793, 21093, 21094, 21096. Системы: солевые 20621; силикатные 20629. Синтез неорг. соед. 21970, 22006—22009, 22013

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

20912. **Текущие сведения о химическом составе воздуха и осадков. 5. Эгнер, Эриксcон. 6. Брудин. 7. Мертенс, Букьо. 8. Брудин, Рим, Квельмальц, Букьо, Мертенс. 9. Брудин, Королев, Рим, Квельмальц, Букьо, Мертенс** (Current data on the chemical composition of air and precipitation. 5. Egnér H., Eriksson E. 6. Brodin G. 7. Mertens A., Bouquiaux J. 8. Brodin G., Riehm H., Quellmalz E., Bouquiaux J., Mertens A. 9. Brodin G., Koroleff F., Riehm H., Quellmalz E., Bouquiaux L., Mertens A.), Tellus, 1955, 7, № 1, 134—139; 1956, 8, № 2, 283—285; № 4, 513—517; 1957, 9, № 1, 140—143; № 2, 250—254 (англ.) Часть 4 см. РЖХим, 1957, 37946.

20913. **Критические заметки о некоторых геохимических теориях, относящихся к атмосферному аргону. Полянский** (Critical remarks on some geochemical speculations concerning atmospheric argon. Polański A.), Bull Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 545—550 (англ.; рез. русск.)

На основании проведенных расчетов автор утверждает, что оценки возраста Земли (или ее геосфер) по кол-ву атмосферного Ar^{40}, образовавшегося в результате распада K^{40}, крайне ненадежны из-за отсутствия точных данных о кол-ве и распределении K в земной коре и скорости выделения Ar^{40} в атмосферу.
А. Чемоданов

20914. **Результаты новых исследований химического состава воздуха и атмосферных осадков и их значение для лесоводства. Нёйвирт** (Ergebnisse neuerer luft- und niederschlagschemischer Untersuchungen und ihre Bedeutung für die Forstwirtschaft. Neuwirth R.), Allgem. Forst- und Jagdzeitung, 1957, 128, № 7, 147—150 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрены данные о содержании CO_2 в воздухе над Скандинавией в 1955 г. и влиянии на него метеорологич. условий. В связи с проблемой питания растений приведены данные о составе дождевых вод по измерениям на 4 станциях в 1955—1956 гг. (в *кг/га* в год): K_2O 1,83—2,53, Na_2O 4,67—5,45, CaO 11,00—22,10, MgO 1,96—4,82, SO_3 22,82—36,20, Cl 4,95—7,27, N 4,41—6,74.
А. Чемоданов

20915. **Анализы выпавшего снега. Фурукава** (一と握りの雪の中に。 古川巌), 雪氷, Сэппё, J. Japan. Soc. Snow and Ice, 1957, 19, № 2, 50—53 (японск.; рез. англ.)

В выпавшем снеге определены Cl, SO_2, SO_3, N_2O_5, NH_3, Fe и радиоактивность — в связи с загрязнениями, поступившими из воздуха и на земле. Г. Воробьев

20916. **Распределение обычных элементов. Фостер** (The occurrence of the common elements. Foster L. M.), Sci. Counselor, 1956, 19, № 4, 118—120 (англ.)

Излагаются современные представления о распределении элементов в Земле. А. Чемоданов

20917. **Формирование Земли из холодного вещества и проблема образования простейших органических соединений. Левин Б. Ю.** В сб.: Возникновение жизни на Земле. Л., АН СССР, 1957, 40—47

Некоторые современные космогонич. гипотезы предполагают образование планет из холодного газо-пылевого облака, окружавшего Солнце. По гипотезе Шмидта, аккумулирование пылевой компоненты происходит медленно и при низкой т-ре. Разогрев носит локальный характер. Наряду с тугоплавкими в-вами захватываются и органич. соединения, присутствовавшие в допланетном облаке, которые могли сыграть решающую роль в происхождении нефти и жизни на Земле. Наличие органич. соединений небиогенного характера установлено в межзвездной газо-пылевой среде, кометах и планетах. В углистых хондритах найдены значительные кол-ва сложных органич. к-т.
И. Задорожный

20918. **Успехи геологических наук и расширение базы минерального сырья УССР за 40 лет Советской власти. Бондарчук В. Г.** (Успіхи геологічних наук та розширення бази мінеральної сировини Української РСР за сорок років Радянської влади. Бондарчук В. Г.), Геологічний ж., 1957, 17, № 3, 3—22 (укр.)

20919. **Развитие геохимической науки на Украине с 1917 по 1957 г. Бурксер Е. С.** (Розвиток геохімічної науки на Україні з 1917 по 1957 рік. Бурксер Є. С.), Геологічний ж., 1957, 17, № 3, 23—28 (укр.)

Приведен перечень работ с указанием авторов (но без литературных ссылок) по теоретич. геохимии, геохронологии, пегматитам, осадочным породам и гипергенной миграции хим. элементов, гидрохимии, атмохимии и биогеохимии. Приложена геохим. таблица элементов Украины. Г. Воробьев

20920. **Расхождения в металлогенической классификации. Раген** (Les convergences dans la classification métallogénique. Raguin E.), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 91, № 1-3, 271—277 (франц.)

Рассмотрены случаи расхождения для нескольких типов месторождений и сделан вывод, что эти случаи представляются частыми благодаря тому, что ряд различных изменений стремится к одному и тому же определенному равновесию. Обычные металлогенич. классификации делаются ненадежными, если геологич. эволюция месторождений не может быть уточнена.
Л. Афанасьева

20921. **Первый вариант параэлементов урана. Уклонский А. С.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 8, 13—15 (рез. узб.)

В продолжение предыдущих работ (Докл. АН УзССР, 1952, № 3, 7 и 12; РЖХим, 1955, 18596; 1956, 25443, 50519; 1957, 34172, 34173) автор рассматривает 37 возможных параэлементов урана. Г. Воробьев

20922. **К геохимии европия. Фенольо, Риго** (Contributo alla geochimica dell'europio. Fenoglio Massimo, Rigault Germano), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 4, 420—429 (итал.)

По геохим. поведению TR мало отличаются друг от друга, так как восстановительные потенциалы их 3-валентных ионов колеблются лишь в пределах 1,935—1,430 *в*. Особняком стоит Eu^{3+} с потенциалом 0,710 *в*. В восстановительной среде Eu^{3+} при нормальном окислительно-восстановительном потенциале переходит в 2-валентное состояние. Eu^{2+} имеет слишком большой R_i = 1,24 A, чтобы войти как изоморфный компонент в кристаллич. решетки первичных фаз магматич. кристаллизации; поэтому он концентрируется из остаточных р-ров и входит преимущественно в минералы последних геофаз, позволяющие с точки зрения энергетики решетки вхождение ионов подобных размеров. Так как R_i Eu^{2+} близок по размеру к R_i Sr^{2+} (1,27 A) и Pb^{2+} (1,32 A), то можно предположить, что в ходе геохим. процесса Eu^{2+} последует за Sr и Pb, отделившись от других TR, имеющих более высокую валентность и меньшие R_i. В благоприятных окислительно-восстановительных условиях Eu^{2+} вновь переходит в Eu^{3+}, поведение которого не отличается от других TR. Таким образом, можно найти объяснение известным случаям относительной конц-ии Eu в некоторых осадочных образованиях (глинах), метеоритах и звездных атмосферах либо полного отсутствия в минералах, содержащих другие TR.

Н. Халатова

20923. Исследования по геохимическому распространению циркония в литосфере. Дегенхардт (Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. Degenhardt Heinz), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, 279—309 (нем.)

Описан колориметрич. метод определения Zr в силикатах с чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$%. Средняя абс. ошибка по 2 определениям составляет $\pm 3 \cdot 10^{-4}$%. С помощью этого метода исследовано 287 минералов и пород. Содержание Zr в минералах колеблется от $1 \cdot 10^{-5}$ (сильвин) до 0,575% (эгирин). Отмечается его повышенное содержание во всех эгиринах и некоторых других пироксенах, а также в амфиболах, рутиле, титаните, магнетите, ильмените, апатите и касситерите. Пределы содержания Zr в породах и других геологич. образованиях (в %): изверженные — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ (габбро) — 0,107 (пантеллерит), глинистые — $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ (галлуазит) — 0,112 (каолинит), минер. вода Бад Пирмонт $2 \cdot 10^{-7}$, питьевая вода г. Гёттингена $3 \cdot 10^{-7}$, осадки минер. источников $4{,}7—5{,}0 \cdot 10^{-3}$, соли $1 \cdot 10^{-5}—5 \cdot 10^{-5}$, угли озоленные $2{,}3 \cdot 10^{-3}—1{,}06 \cdot 10^{-2}$, фосфорит $7{,}4 \cdot 10^{-3}$, осадочные Fe- и Mn-руды $2{,}4 \cdot 10^{-3}—3{,}55 \cdot 10^{-2}$, обломочные породы $1{,}2—2{,}5 \cdot 10^{-3}$, пелиты $2{,}5 \cdot 10^{-3}—2{,}7 \cdot 10^{-3}$, псаммиты и псефиты $3{,}3 \cdot 10^{-3}—5{,}73 \cdot 10^{-2}$, карбонатные породы $2 \cdot 10^{-4}—4{,}5 \cdot 10^{-3}$, кристаллич. сланцы $1{,}2 \cdot 10^{-3}$—0,25. Из полученных данных вычислены средние значения конц-ии Zr в отдельных группах пород (в %): изверженные породы — граниты $1{,}75 \cdot 10^{-2}$, гранодиориты и диориты $1{,}4 \cdot 10^{-2}$, габбро и анортозиты $1{,}1 \cdot 10^{-2}$, сиениты $3{,}1 \cdot 10^{-2}$, нефелиновые сиениты $6{,}8 \cdot 10^{-2}$, щел. габбро $2 \cdot 10^{-2}$, пироксениты и перидотиты $4{,}5 \cdot 10^{-3}$, среднее для изверженных пород $1{,}56 \cdot 10^{-2}$; осадочные породы — глины и глинистые сланцы $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, песчаники $2{,}2 \cdot 10^{-2}$, известняки $1{,}9 \cdot 10^{-3}$, доломиты $1{,}7 \cdot 10^{-3}$, среднее для осадочных пород $1{,}55 \cdot 10^{-2}$; среднее для литосферы $1{,}56 \cdot 10^{-2}$. В кислых и средних породах Zr присутствует главным образом в виде акцессорного циркона, в основных и ультраосновных породах — входит в состав пироксенов, рудных и некоторых других минералов. Хим. выветривание для Zr, как правило, имеет местное значение, и только незначительная часть его уходит в море. В большей степени растворяются циркониевые силикаты в щелочнобикарбонатной воде. Растворенный Zr не образует вторичных минералов и выпадает вместе с гидроокислами Fe, Mn и Al. В глинах и глинистых сланцах содержание Zr относительно постоянно, а в песчаных породах и особенно в кварцитах подвержено некоторым колебаниям. В известняках он входит в состав солянокислого нерастворимого остатка. Кристаллич. сланцы в этом отношении аналогичны магматич. породам.

В. Воробьева

20924. К вопросу геохимии йода и связи его с эндемией зоба. Платаш, Яровий (До питання геохімії йоду та корреляція ендемії зобу. Платаш І. Т., Яровий В. П.), Наук. зап. Херсонськ. держ. пед. ин-т, 1955, вип. 5, 167—174 (укр.)

20925. К вопросу размещения марганцовых месторождений и рудопроявлений на территории Средней Азии. Чекунов В. С., Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 3—7

20926. Железные руды Китайской Народной Республики, степень их разведанности, общая характеристика. Бардин И. П., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 8, 109—119

20927. Железорудные проявления западных областей УССР и перспективы их промышленного использования. Лесняк В. Ф., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 157—161

20928. Полезные ископаемые Львовской области. Кудрин Л. Н., Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 144—148

20929. Определение абсолютного возраста горных пород и минералов в СССР. В сб.: Сообщ. о научн. работах по сейсмол. и физ. недр Земли. М., АН СССР, 1957, 68—74

Обзор. Библ. 6 назв.

Р. Хмельницкий

20930. Несколько определений возраста калий-аргоновым методом для Западной Канады. Шиллибир, Беруош (Some potassium-argonages for Western Canada. Shillibeer H. A., Burwash R. A.), Science, 1956, 123, № 3204, 938—939 (англ.)

Приведены результаты исследования 17 образцов гранитов. Большая часть K в этих образцах относится к полевым шпатам; содержание слюды, как правило, < 5%. Пределы содержания в % (по 16 образцам): Ar^{40} от 2,97—8,23 (±0,70) $\cdot 10^{-5}$, K_2O 3,73—8,17. Отношение $Ar^{40} : K^{40}$ 0,075—0,129, возраст от 1180 ± 80 до 1770 ± 120 млн. лет.

Р. Хмельницкий

20931. Об абсолютном геологическом возрасте магнетита с Витоши, определенном гелиевым методом. Иорданов Н., Желев Ж., Митрани Л. Докл. Болг. АН, 1957, 10, № 1, 89—92 (рез. англ.)

Исследованы 2 пробы магнетита, найденные в пегматитовых жилах близ с. Райко Даскалово, в местности Плочата. Th и U определялись эманационным методом, He выделялся нагреванием минерала при 1150° в вакууме. Величины содержания: U $6{,}2 \cdot 10^{-6}$ и $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г/г*, Th $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/г*, He $4{,}24 \cdot 10^{-5}$ и $4{,}14 \cdot 10^{-5}$ *мл/г*. Абс. возраст, определенный с учетом поправки для кол-ва дифундирующего He, 25 млн. лет.

Р. Хмельницкий

20932. Сравнение изотопных отношений U^{235} и U^{238} и отношений активностей радия в рудах плато Колорадо. Сенфтл, Стифф, Куттитта, Курода (Comparison of the isotopic abundance of U^{235} and U^{238} and the radium activity ratios in Colorado Plateau uranium ores. Senftle F. E., Stieff Lorin, Cuttitta Frank, Kuroda P. K.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 3, 189—193 (англ.)

Исследованы 11 обр. минералов и руд из плато Колорадо и 2 обр. уранинита из Иоахимсталя и Большого Медвежьего озера (Канада). За исключением одного образца, отношение $U^{238} : U^{235}$ постоянно и в пределах ошибки измерения равно среднему значению 137,7. Отношение активности $Ra^{223} : Ra^{226}$ меняется в преде-

лах 0,048 ± 0,002 и 0,143 ± 0,0010, что указывает на недавние изменения в рудах. Однако эти колебания не объясняют расхождения в возрастах, определенных по $Pb^{206} : U^{238}$ и $Pb^{207} : Pb^{206}$ методам. Р. Хмельницкий

20933. **Измерение и обсуждение относительной распространенности O^{18} и C^{13} в карбонатных породах и минералах.** Берчи (Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. Baertschi Peter), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 37, № 1, 73—152 (нем.; рез. англ.)

С помощью масс-спектрометрич. анализа CO_2 измерены отношения $O^{18} : O^{16}$ и $C^{13} : C^{12}$ в 244 образцах из Европы и других частей света. В качестве стандарта использована CO_2 из чистого белого кальцита (мрамора); величины отклонений стандарта Юри при сравнении с данным стандартом $\delta_0 = +1{,}63\%$; $\delta_c = -2{,}66\%$. Пределы отклонения от стандарта автора δ_0 и δ_c (в %): морские известковые отложения (21 образец) от —4,5 до +1,66, от —3,6 до 5,2, пресноводные известняки (13 образцов) от —19,8 до +1,6, от —18,5 до +6,8, жильные карбонаты (25 образцов) от —27,0 до —3,0 от —18,0 до —1,4, интрузивные карбонаты (28 образцов) от —22,0 до —8,3, от —10,4 до —2,3, метаморфич. карбонатные породы (158 образцов) от —22,4 до +0,9; от —11,0 до +1,2. Т-ра образования морских осадков, определенная по ф-ле $t = 23{,}9 - 4{,}8\,\delta_0 + 0{,}14\,\delta_0^2$, лежит в пределах 8—35°. Обсуждается связь величин изотопных отношений с условиями образования, диагенезом и метаморфизмом карбонатов. Р. Хмельницкий

20934. **Ограниченность радиоуглеродного метода определения возраста. Источники ошибок радиоуглеродного метода.** Хердменгер (C^{14}-Altersbestimmung keine Allheilmethode. Beachtliche Fehlerquellen bei Anwendung der Radiokarbon-Methode festgestellt. Herdmenger Johannes), Forsch. und Fortschr., 1957, 31, № 8, 235 (нем.)

Указывается на 2 источника ошибок определения возраста C^{14}-методом, обусловленных наличием объектов с завышенным содержанием изотопа C^{14} и вариациями интенсивности космич. излучения, вызванными изменениями магнитного поля Земли. Величина ошибок второго типа может достигать 1000 лет для объектов 4000-летней давности. И. Задорожный

20935. **Свинец в природных образованиях и его изотопный состав.** Старик И. Е., Соботович Э. В., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 9, 81—85

Для выяснения возможности фракционирования изотопов Pb применен метод возгонки с дальнейшим масс-спектрометрич. анализом возгонов Pb, полученных при разных т-рах. Исследованы иоахимстальская урановая смолка (I), каледонский гранит из Терскей Ала-Тау (II) и наиболее древний гранит из Северной Карелии (III). При возгонке I в токе водорода происходит смещение изотопного состава Pb в сторону относительного повышения содержания радиогенного Pb по мере повышения т-ры. При возгонке III Pb, обогащенный радиогенными изотопами, отгоняется при т-ре 880°. В одном образце II наблюдается заметное изменение в изотопном составе Pb, выделенного в токе водорода и в вакууме, в другом состав практически одинаков. Это различие в поведении Pb следует объяснять различием форм его нахождения в образцах. При разных т-рах преимущественно возгоняются различные формы Pb. В случае I при низких т-рах возгоняется Pb, вероятно, из сульфида. Возгонка Pb из минералов и пород может явиться ценным методом исследования формы нахождения в них Pb и определения возраста. Р. Хмельницкий

20936. **Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов.** Виноградов А. П., Чупахин М. С., Гриненко В. А. Геохимия, 1957, № 3, 183—186 (рез. англ.)

Продолжая работу (РЖХим, 1956, 71463), авторы исследовали изотопный состав серы 37 образцов сульфидов. Пределы отношений $S^{32} : S^{34}$ в сульфидах из магматич. ликвационных месторождений Монче-Тундры и Норильска (15 образцов) 22,178—22,089 (включения сульфидов 22,098, рудные сульфиды 22,130), в нормальных магматич. породах (3 образца) 22,163—22,20, в сере вулканов (9 обр.) 22,184—22,244. Все изученные каменные метеориты (10 обр.) имеют одинаковый изотопный состав серы, идентичный с серой троилита железных метеоритов $S^{32} : S^{34} = 22{,}20$. Предполагается, что каменные и железные метеориты не подвергались процессам дифференциации. Р. Хмельницкий

20937. **Спектроскоп и его применение в геммологии. Часть 36.** Андерсон, Пейн (The spectroscope and its applications to gemmology. Part 36. Anderson B. W., Payne C. J.), Gemmologist, 1956, 25, № 301, 143—144 (англ.)

Рассмотрены спектры поглощения цинковой обманки, содалита, фибролита. Часть 35 см. РЖХим, 1958, 728. Т. Ионас

20938. **Применение микрорадиографии для изучения минералов.** Джузеппетти, Мольтони (Esempi di applicazione della microradiografia allo studio dei minerali. Giuseppetti G., Moltoni E.), Ind. mineraria, 1957, 8, № 5, 309—319 (итал.)

Излагаются основы метода микрорадиографии применительно к изучению минералов неоднородного строения. Преимущества метода заключаются в его простоте и легкости применения, недостатки — в невозможности разделения полиморфных модификаций минералов, содержащих одни и те же хим. элементы. Метод может служить для дополнения и проверки обычных микроскопич. наблюдений. Н. Халатова

20939. **К вопросу о магнитной восприимчивости пород и минералов.** Паску (Contribuţiuni la studiul susceptibilităţii magnetice a rocelor şi minereurilor din R. P. R. Pascu Mihail B.), Annarul Com. geol., 1956, 29, 77—124 (рум.)

20940. **К вопросу о сжимаемости и термическом расширении минералов.** Поваренных А. С., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 85—98

На основании рассмотрения литературных данных установлено, что сжимаемость и объемное термич. расширение ионных и ионно-ковалентных минералов тем меньше, чем выше заряды (валентности) ионов и чем меньше расстояния между ними и меньше так называемая рыхлость структуры. Минералы, содержащие ионы с большими координационными числами, обладают небольшой сжимаемостью и значительным коэф. расширения. Предложены систематики минералов по этим двум параметрам. А. Чемоданов

20941. **Устойчивые условия для образования граната и их практическое значение.** Су Лян-хэ （蘇良赫），科學記錄，Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, 1, № 3, 43—48 (русск.)

Рассмотрены литературные данные о закономерностях образования гранатов (Г) в природных и технич. камнях. Из сопоставления минералогич. состава коррозионных огнеупоров сталеплавильных печей, учитывая, что в большинстве метаморфич. пород, в которых Г наиболее широко распространены, отношение $FeO : Fe_2O_3 > 1$, автор приходит к выводу, что решающим фактором, от которого зависят устойчивые условия для образования Г, является не давление, наличие гидротермальных р-ров, диффузия в твердом состоянии или геологич. возраст, а восстановительно-окислительный потенциал. Неудача попыток синтеза Г в прошлом обусловлена окислительными условиями. А. Чемоданов

20942. Исследования антоинита. Ниггли, Егер (Untersuchungen an Anthoinit. Niggli Ernst, Jäger Emilie), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 91, № 1-3, 35—40 (нем.)

В дополнение к первым сведениям о новом минерале антоините $Al(WO_4)(OH) \cdot H_2O$ (Varlamoff N., Ann. Soc. Géol. Belgique, 1957, 70, B153—B166) авторы приводят результаты спектрального, рентгеновского, дифференциально-термич., электронномикроскопич. и электронно-диффракционного изучения этого минерала. Спектральный анализ, помимо основных компонентов — Al и W,— открыл 0,1—1% Mg, Si, Fe, Cu и <0,1% Ca, Ba, Sr, Cr, Ti, Mn, Pb и Sn. Вычисленные размеры элементарной ячейки: a_0 9,33, b_0 8,17, c_0 13,68 A, β 95°40′. Г. Воробьев

20943. К изучению уранового минерала трегерита. Вейсс, Таборский, Хартль, Трёгер (Zur Kenntnis des Uranminerals Trögerit. Weiss A., Taborszky F., Hartl K., Tröger E.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 6, 356—358 (нем.)

Исследован образец из Шнееберга, Саксония. Минерал обратимо присоединяет кристаллич. воду. Водн. форма зеленая, безводная канареечно-желтая. Средний хим. состав образца, высушенного при 210° (в %): UO_3 65,17, As_4O_{10} 22,08, P_4O_{10} 1,20, CaO 0,65, MgO 0,25, PbO 1,56, Bi_4O_6 8,79, CuO следы, CoO следы, H_2O (210—1000°) 0,16, H_2O (110—210°) 1,71, H_2O (110°) 7,9. Получена кристаллохим. ф-ла и определены величины элементарной ячейки для обеих разностей. Р. Х.

20944. Вулканические породы и тектонические циклы. Уотерс (Volcanic rocks and the tectonic cycle. Waters A. C.), Geol. Soc. America Spec. Paper, 1955, 62, 703—722 (англ.)

Рассмотрены состав и распространение во времени и пространстве вулканич. пород в штатах Вашингтон и Орегон (США) в связи с тектонич. жизнью этой области. Автор считает, что не все вулканич. породы являются производными базальтовой магмы. Большая роль в образовании гранитных и щел. пород отводится процессам глубинного метаморфизма и переплавления осадочных пород в тектогенах. В. Кудряшова

20945. О кайнозойском магматизме Кавказа и некоторых итогах определения абсолютного возраста кавказских пород K-Ar-методом. Афанасьев Г. Д., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 6, 30—54

В свете общих петрологич. проблем развития магматизма Большого Кавказа рассмотрены интрузивные проявления третичного времени («неограниты»), изучение которых особенно важно для выяснения генетич. связей магматизма и рудообразования. Установлено, что щел. метасоматоз представляет закономерный этап формирования гранитоидных интрузий, связанный с эволюцией развивающегося магматич. очага. По мнению автора, выявленная с помощью Ar-метода разновозрастность отдельных минералов жильных пород массивов, не соответствующая их кажущимся геологич. соотношениям, может быть объяснена двумя причинами: 1) разновременностью образования отдельных минералов (при наложенных метасоматич. процессах) и 2) термально-динамометаморфич. воздействием последующих тектоно-магматич. циклов на уже сформированные породы. Во всех случаях явного воздействия наложенных высокотемпературных процессов слюды и полевые шпаты теряют какую-то часть радиогенного Ar, причем слюды сохраняют Ar в значительно большей степени. Искажения возраста, связанные с наложением влияния магматич. масс новых интрузивных циклов, обычно проявляются в специфич. геолого-структурной обстановке, сопровождаемой и специфич. петрографич. явлениями. В этих условиях Ar-метод, не давая истинного возраста породы, помогает уловить характер происходивших процессов. Л. Афанасьева

20946. Основные черты геологии и петрографии интрузивных пород Рудного Алтая. Чернов В. И., Гаврилова В. Н., Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1957, вып. 3, 99—119

Приведены возрастная характеристика, морфология и условия формирования интрузий, петрография и особенности контактовых процессов. Относительная распространенность акцессорных минералов (в порядке убывания): циркон, гранат, апатит, флюорит (ганит, церуссит, сфен), турмалин, ксенотим, монацит, рутил, ортит (золото, сфалерит, шеелит, анатаз). Относительная распространенность редких элементов по данным 140 спектральных анализов (анализы не приводятся) в Девонском, Змеиногорском и Калбинском комплексах: гранитоиды главной интрузии и фации эндоконтакта — Cu, Mo, Pb и Zn — нормальная, W и Bi — редкая; гранитоиды дополнительных интрузий — Cu — нормальная, Pb, Zn и Bi — редкая; жилы пегматитов и аплитов — Mo — нормальная, W, Sn, Cu, Pb, Zn, Be и Li — редкая; жилы габбро-диабазов — Cu и Zn — нормальная, Mo, Sn, Co, Ni, Ag и V — редкая; жилы диорит-порфиритов — Cu — редкая; жилы фельзитовых гранит-порфиров — Zn — нормальная, Cu и Pb — редкая; габброиды — Cu — частая, Sn и Zn — нормальная, Mo — редкая. Г. Воробьев

20947. Следы верхнеплиоценового андезитового вулканизма в профиле Паксер. Криван (Felsőpleisztocén (rissi) andezitvulkánosság nyomai a paksi szelvényben. Kriván Pál), Földt. közlöny, 1957, 87, № 2, 205—210 (венг.; рез. нем.)

Приведено 2 хим. анализа туфового материала. Г. Воробьев

20948. Исследование нефтесодержащего риолитового туфа в Речк. Шолтес, Кишш-Кочиш-Баньяи (A recski olajtartalmú riolit-tufa vizsgálata. Soltész Gáspár, Kiss-Kocsisné Bányai Márta), Építőanyag, 1957, 9, № 2, 74—76 (венг.)

20949. Богутинский кварцевый диорит. Дудек, Федюк (Bohutínský křemenný diorit. Dudek A., Fediuk F.), Univ. carolina. Geol., 1956, 2, № 2, 149—180 (чешск.; рез. русск., нем.)

Геолого-петрографич. характеристика с подсчетом минералов в шлифах, вариационными диаграммами минералогич. состава и петрогенетич. выводами. Г. Воробьев

20950. Щелочные породы Геджалинского хребта Северной Армении. Баласанян С. И., Научн. тр. Ереванск. ун-т, 1957, 59, 11—123 (рез. арм.)

Приведены минералого-петрографич. характеристики (с подсчетом минералов в шлифах) и результаты 2 хим. анализов — сиенита и щел. сиенита. Г. Воробьев

20951. Палеогеновая фаза вулканизма в Восточных Карпатах. Мерлич Б. В., Спитковская С. М., Геол. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1957, № 4, 171—177

В пределах Внутренней антиклинальной зоны Карпат во флишевых отложениях карпатской свиты эоцена обнаружены крутопадающие штокообразные тела спилитов. Эти тела являются, по мнению автора, субвулканич. образованиями, эффузивные аналоги которых уничтожены эрозией. Хим. анализ спилита из р-на с. Гаринчева (в %): SiO_2 57,00, Al_2O_3 14,20, Fe_2O_3 8,90, FeO 0,43, TiO_2 3,20, MnO 0,02, CaO 4,09, MgO 0,76, P_2O_5 0,62, K_2O 1,03, Na_2O 5,05, H_2O 0,70, п. п. п. 3,67, сумма 99,68, что отвечает составу андезит-базальта. Скопления кремней в пестроцветах карпатской свиты эоцена и нижнеменилитовой свиты нижнего олигоцена, вероятно, являются результатом гидротермальной стадии этой фазы вулканизма. В. Кудряшова

20952. Лампрофиры Такфона. Данилова А. Д., Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 15—22

Произведено петрографич. изучение дайковых керсантитов в известково-сланцевой толще силурийского возраста. Минералогич. состав: плагиоклаз (до 60 об.%), биотит, роговая обманка, кварц, К-полевой шпат, апатит, сфен, циркон, магнетит, титаномагнетит, почти во всех образцах — пирротин, халькопирит, пирит, сфалерит, касситерит, спорадически — рутил и ортит. Хорошо выражены вторичные изменения: пелитизация, эпидотизация, хлоритизация и карбонатизация. Пределы хим. состава по трем анализам (в %): SiO_2 50,08—55,52, TiO_2 0,60—0,85, Al_2O_3 13,79—15,53, Fe_2O_3 0,80—1,71, FeO 4,77—5,77, MnO 0,09—0,11, MgO 3,30—7,15, CaO 4,72—6,30, Na_2O 0,44—2,96, K_2O 3,06—4,54, H_2O (105°) 0,28—1,00, CO_2 2,1—12,4, SO_3 до 0,02, P_2O_5 0,09—0,36, S (сульф.) 0,05—1,06, п. п. п. 5,12—15,56. Результаты спектрального анализа 20 обр. (в %): Mn $1 \cdot 10^{-3}$—1, Ni $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$, Cu $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$, Zn $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$, Pb $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$, Sn $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-1}$, V $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$, Be до $1 \cdot 10^{-3}$. Керсантиты представлены следующими разностями: типичный керсантит, кузелит, ашаффит. В связи с процессом рудообразования на Такфонском месторождении (Таджикская ССР) установлено, что дайки образовались после скарнов, но до кварцево-сульфидных руд. Г. Воробьев

20953. **К петрохимии гранитоидов гор Карамазар в Средней Азии. Соустов Н. И.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 5, 56—66

Гранитоиды промежуточного состава — кварцевый диорит и граносиенит — слагают крупные батолиты среди осадочных пород девонского и нижнекаменноугольного возраста. На контакте с известняками гранитоиды за счет ассимиляции переходят в щел. сиениты. Обогащение K_2O, CaO, MgO и обеднение SiO_2 и Na_2O говорит о большой глубине этого процесса. Приведено 3 новых хим. анализа названных магматич. пород. В. Кудряшова

20954. **О «габбровой полосе» Алмалыкского района (Северо-Западный Карамазар). Покровский А. В.** УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. геол., 1957, № 3, 15—25 (рез. узб.)

Приведены геология, петрография и хим. состав (по 7 анализам) сложных дайкообразных гибридных пород типа гранодиорит-порфиров и кварцевых сиенит-диорит-порфиров, известных здесь ранее под названием габбро, диоритов и монцонитов. Г. Воробьев

20955. **Петрология и выветривание железистой дайки, графства Боултер и Лаример (Колорадо). Уолстром** (Petrology and weathering of the Iron Dike, Boulder and Larimer counties, Colorado. Wahlstrom Ernest E.), Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, № 2, 147—163 (англ.)

Кайнозойская диабазовая дайка прослеживается с перерывами почти на 60 *км* в докембрийских гранодиоритах и гнейсах. Минералогич. состав свежего диабаза (об. %): плагиоклаз (лабрадор № 55—60) 49,8, пироксен (авгит) 38,4, титано-магнетит 8,5, кварц 2,3, ортоклаз 1,0 и незначительные кол-ва апатита и биотита. Плагиоклаз в центральной части дайки более богат Na, чем у контакта. В конце раскристаллизации диабаза остаточные р-ры, воздействуя главным образом на плагиоклаз, привели к образованию хлорита, серицита, кварца и роговой обманки. В процессе выветривания железистые минералы (авгит, хлорит) почти полностью заместились лимонитом; последний был затем переотложен грунтовыми водами. В связи с этим максим. содержание Fe наблюдается у основания разрушенной породы, более низкое — в трещиноватых участках дайки, а миним.— на поверхности, где выщелачивается Fe вместе с Ca и Mg. Приведены хим. анализы 3 пироксенов, 11 диабазов и 2 гранодиоритов. Построены различные вариационные диаграммы, отражающие механизм выветривания. Л. Рудовская

20956. **Граниты Транкозо (Португалия): изучение микроклинизации. Шермерхорн** (The granites of Trancoso (Portugal): a study in microclinization. Schermerhorn L. J. G.), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 6, 329—348 (англ.)

20957. **Алюминиевый ферроантофиллит из горной области Китаками, северо-восточная Япония. Сэки, Ямасаки** (Aluminian ferroanthophyllite from the Kitakami mountainland, northeastern Japan. Seki Yôtarô, Yamasaki Masao), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7—8, 506—520 (англ.)

Новая разновидность ромбич. амфибола — алюминиевый ферроантофиллит (Ф), обнаружен в южной части горной области Китаками, в пределах которой широко распространены верхнепалеозойские отложения, интрудированные в мезозое биотит-рогово-обманковым диоритом. Ореол контактового воздействия этого интрузива имеет ширину до 3—4 *км* и представлен 4 метаморфич. зонами роговиков: хлорит-серицитовой, андалузит-биотитовой, кордиерит-альмандиновой и силлиманитовой. Антофиллит и Ф развиты только в роговиках кордиерит-альмандиновой зоны, образованных за счет сланцев и туфов. Парагенезис минералов: андалузит, кордиерит, Ф, железистый гранат, биотит, мусковит, шпинель, плагиоклаз № 37, кварц, магнетит и графит. По данным хим. анализа, роговик необычно богат Fe и Al, что способствовало образованию Ф. Хим. состав последнего (с небольшой примесью тюрингита), в %: SiO_2 37,01, Al_2O_3 19,47, TiO_2 0,45, Fe_2O_3 2,57, FeO 33,51, MnO 2,16, MgO 0,19, CaO 0,03, Na_2O 1,08, K_2O 0,04, H_2O+ 2,63; H_2O- 0,48, F 0,12. Сумма (с поправкой на F) 99,57. Состав близок ф-ле $Fe_5Al_2Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$. Размеры ячейки: a_0 18,514, b_0 17,945, c_0 5,3155 A. Оптич. константы: N_p 1,694, N_m 1,710, Ng 1,722, $N_g - N_p = 0{,}028$; (—); $2V = 82°$; плеохроизм по N_p светло-зеленый, по N_m коричнево-зеленый, по N_g зеленовато-синий. Уд. в. 3,56. Обсуждается круг возможных изоморфных замещений антофиллита. Предполагается, что в Ф имеет место замещение (Mg, Fe)Si на AlAl. Н. Солодов

20958. **Изучение минеральных включений и химических примесей в алмазах уральских и сибирских месторождений. Писемская Е. М.,** Тр. н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 24, 34—35

В алмазах из месторождений СССР были диагностированы сингенетич. включения оливина, хромшпинелида, граната, пылевидного графита, алмаза, циркона, апатита, рутила и эпигенетич. включения чешуйчатого графита, карбонатов, кварца и гидроокислов Fe. Включения минералов извлекались механически и изучались методами иммерсионных жидкостей и микрохим. р-ции. В алмазах постоянно отмечаются хим. примеси Mg, Fe, что подтверждает связь их с ультраосновными породами. В. Кудряшова

20959. **Изучение морфологических особенностей отечественных алмазов и их промышленная сортификация. Писемская Е. М.,** Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 22, 23—29

20960. **Месторождения и генезис алмазов Центральной Индии. Енсен** (Vorkommen und Genesis der Zentral-Indischen Diamanten. Jensen K.-D.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 3, 49—67 (нем.)

Обнаруженные до настоящего времени в Центральной Индии алмазы являются исключительно россыпными. Их материнские породы следует искать в докембрийской системе Дарвар и, возможно, также в нижележащей системе Куддапах. Мест-ния алмазов в конгломератах являются вторичными и еще более поздними, доступными для проспекторской оценки. Во

всех разрушенных переотложенных образованиях и в самих исходных породах Бунделькханда нельзя ожидать находок алмазов. Л. Афанасьева

20961. **Природа иддингсита в некоторых базальтовых породах Нью-Мексико. Сунь Мин-шань** (The nature of iddingsite in some basaltic rocks of New Mexico. Sun Ming-shan), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7—8, 525—533 (англ.)

Химическим, рентгеноструктурным и микроскопич. методами изучен иддингсит на андезитах и базальтах штата Нью-Мексико и частично в Колорадо. Результаты приближенного хим. анализа (в %): SiO_2 28, TiO_2 0,64, Al_2O_3 4, Fe_2O_3 42, MnO 0,35, MgO 10, CaO 1, P_2O_5 0,32, H_2O^+ 10, H_2O^- 5,84, CO_2 0,1; FeO не обнаружено, Na_2O, K_2O и ZrO_2 не определялись. По частным хим. анализам, содержание SiO_2 может увеличиваться от 21 до 37%, при этом содержание Fe_2O_3 соответственно уменьшается от 22 до 9% и H_2O^+ от 33 до 19%; кол-во MgO изменяется незакономерно. Автор считает, что иддингсит скорее является сложным криптокристаллич. продуктом изменения оливина, чем самостоятельным минералом. Изменение оливина является результатом воздействия сильноокисляющих р-ров, содержащих HCl, при высоких т-рах и давлении. Г. Воробьев

20962. **О некоторых особенностях пегматитов бассейна реки Такоб (южный склон Гиссарского хребта). Бабаходжаев С. М.,** Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, вып. 19, 27—35 (рез. тадж.)

20963. **К геологии пегматитов нагорья Сангилен (Юго-Восточная Тува). Мартьянов Н. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 987—990

Приведено краткое описание пегматитового поля в протерозойских терригенно-карбонатных породах, метаморфизованных гранитной интрузией условно девонского возраста. Граниты характеризуются наличием олигоклаза (№ 25—28) и небольшого кол-ва биотита; акцессорные минералы — апатит, титаномагнетит, циркон, вторичные — серицит, хлорит; в апикальных фациях появляются альмандин и мусковит; в шлихах — касситерит, шеелит, молибденит, фергюсонит. По данным хим. и спектральных анализов (анализы не приводятся), граниты содержат (в %): SiO_2 72—76, Fe_2O_3 4—5, CaO 0,6—1,5, MgO 0,4—0,5, K_2O 5—6, Na_2O 1—3, а также Ti, P, Sn, W, Li, B, F, Ga. На контакте с карбонатными породами увеличивается содержание CaO до 3,3%, Na_2O до 3,5%, Ti, P, F и уменьшается содержание SiO_2 до 67% и K_2O до 3,6%. Минералогич. состав пегматитов: 1) в гнейсах и сланцах — микроклин (или ортоклаз), кварц, олигоклаз № 20—25, альбит, биотит, мусковит, шерл, альмандин, редко — апатит, берилл, трифилин, титаномагнетит, пирит, флюорит, циркон, касситерит, колумбит, в зоне окисления — сиклерит, гетерозит и лимонит; 2) в карбонатных породах — плагиоклаз и микроклин на 80—95%, кварц, иногда диопсид, флогопит, корунд, графит. Г. Воробьев

20964. **О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В.,** Геохимия, 1956, № 2, 36—56 (рез. англ.)

Приведены методика и результаты рентгеноспектрального определения TR в 56 обр. монацитов (I), 27 ортитах (II) и 11 ксенотимах (III) из разных стран, 15 обр. концентратов ринколита, ловчоррита, вудьявритов, апатитов, катаплеита, паризита и эвдиалита из месторождений СССР (IV), 14 обр. монацитов, ортитов и ксенотимах, взятых из одной пегматитовой жилы (V) в гранитоидах Украинского щита и содержащихся в них акцессорных минералах (VI). В I и II определены величины отношений La, Ce, Pr, Sm, Gd к Nd: в III Lu, Yb, Tu, Ho, Dy, Tb, Gd, Sm, Y к Er; в IV La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb к Nd; в V La, Ce, Pr, Sm, Gd к Nd и Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu к Er; в VI те же, что в IV и в 1 обр. Y/Nd. Дополнительно в некоторых обр. I и II качественно обнаружены: Dy, Er, Ho, Tb, Yb. Содержание TR в IV 3,16—56,28%, в VI до 0,045 в % на породу. Содержание Y в 4 обр. IV 1,85—5,4%. В I и II пегматитового генезиса из некоторых провинций наблюдается относительное обеднение минерала наиболее легкими TR, а в тех же минералах гидротермального происхождения констатировано повышение относительного содержания Ce и La и соответственно уменьшение Sm. Общее содержание TR в породах VI остается практически постоянным и не зависит от возраста интрузий, а также процентного содержания и типа присутствующих в них акцессорных минералов. Наряду с основной массой TR в I или II некоторая часть их (преимущественно иттриевая группа) в породе связана со сфеном, цирконом, гранатами и др. Р. Хмельницкий

20965. **Содержание редких щелочей в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по спектральным анализам. Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф.** Геохимия, 1957, № 5, 368—379 (рез. англ.)

В р-не г. Лешей в сев. части Кольского п-ва исследовано большое пегматитовое поле. Вмещающие породы — свита кристаллич. сланцев и амфиболит в толще гнейсо-гранитов. Минералы пегматитов: плагиоклаз, микроклин, кварц, турмалин, апатит, сподумен, берилл, танталит, монтебразит, клевеландит, поллуцит, лепидолит, мусковит и другие слюды, рубеллит, симпсонит, стибиотанталит и др. В 30 обр. микроклинов (в том числе 3 из соседнего р-на г. Полмос) содержится (в %): Li $9\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-2}$, Rb 0,09—2,88, Cs $8,5\cdot10^{-4}$—$2,5\cdot10^{-1}$. Сравнительные анализы 9 обр. амазонитов из Урала и Восточного Забайкалья показали (в %): Li $7,4\cdot10^{-5}$—$6,1\cdot10^{-3}$, Rb 0,11—0,50, Cs $1,4\cdot10^{-3}$—$1,4\cdot10^{-2}$. В 10 обр. слюд (мусковит, лепидолит и др.) присутствуют (в %): Li 0,013—2,9, Rb 0,59—1,9, Cs 0,072—0,39. Отмечено, что Rb и Cs накапливаются в более поздних слюдах. Лепидолиты содержат 1,56—2,88% Li, молодые мусковиты $n\cdot10^{-2}$% Li, поздние мусковиты до 0,12% Li. Отношения составляют: мусковиты Rb : Li 13—91, Rb : Cs 5,7—10, лепидолиты Rb : Li 0,47—2,9, Rb : Cs 4—5,6. У микроклинов отмечается возрастание кол-ва названных элементов от контакта к центральным частям пегматитовых жил. Подробно описана методика спектрального анализа. Г. Воробьев

20966. **Геохимические особенности ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива. Слепнев Ю. С.** Геохимия, 1957, № 5, 408—416 (рез. англ.)

Приведены полный список минералов (40 названий), средний минералогич. и хим. состав пегматитов зоны рисчорритов и трахитоидных хибинитов, пределы содержаний Y_2O_3, Ce_2O_3 и La_2O_3 в 16 минералах по данным хим. и спектральных анализов и содержание 11 элементов TR в 9 образцах ринколита, ловчоррита и вудъяврита по данным рентгенохим. анализов. Установлено, что TR, Ti, Nb и некоторые другие элементы накапливаются преимущественно в темноцветных Ca-содержащих минералах (ловчоррит, лопарит, пирохлор, сфен и др.) на поздних этапах пегматитового процесса. Г. Воробьев

20967. **Структурные особенности строения метамиктных ниобоespecialmente танталатов. Барсанов Г. П.,** Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 3—16

С помощью обычного минераграфич. метода исследованы 23 кристаллич. и метамиктных ниоботанталата и 3 метамиктных силиката. Метамиктное превращение первых связано с изменением фазового состояния; полученная фаза по структуре в-ва отвечает коллои-

дам. Метамиктный распад в минералах, обладающих различной качеств. решеткой, сопровождается агрегатной перегруппировкой в-ва. Перешедшее в аморфную фазу оно может образовать автопсевдоморфозы: 1) по кристаллу, сохранившему видимые структурные элементы кристаллич. решетки; 2) с нацело разрушенными структурными элементами решетки и 3) частичной или полной перегруппировкой аморфного агрегата, давшей колломорфные структуры. Любое зерно или кристалл ниоботанталата представляют собой сложную систему с широкой возможностью колебаний в составе.

Р. Хмельницкий

20968. **О происхождении окислов титана, наблюдаемых в метамиктных бетафитах и эвксенитах, перекристаллизованных под термическим воздействием.** Орсель, Фокье (Sur l'origine des oxydes de titane observés dans les bétafites et les euxénites métamictes et recristallisées sous l'action de la chaleur. Orcel Jean, Fauquier Daniel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 701—703 (франц.)

Произведено рентгенографич. исследование образцов бетафита из Мадагаскара, предварительно подвергнутых продолжительному нагреванию при 100, 300, 600, 720, 1000° и при т-ре плавления (1350±20°). Линии анатаза (А) на рентгенограммах присутствуют до 600°. При 720° отчетливо появляются все линии рутила (Р) и продолжает существовать главная линия А (3,51 Å). При 1000° эта линия исчезает, а все линии Р остаются. Два кристалла А из Бразилии были подвергнуты термич. обработке последовательно при 650 (23 часа), 710 и 920°. В первых двух случаях наблюдаются только отчетливые линии А. При 900° все они исчезают, за исключением сильно ослабленной главной линии, которая полностью исчезает при 1000°. Однако на термограммах не обнаружено какой-либо аномалии, соответствующей переходу А→Р. На основании этого сделан вывод, что Р возникает в ходе перекристаллизации бетафита, а не в результате изменения А. Последний является одним из продуктов изменения бетафита и эвксенита.

Л. Афанасьева

20969. **Геология и металлогения Коммунаровско-Балахчинского золоторудного района на восточном склоне Кузнецкого Алатау.** **Фогельман Н. А., Шабаловский А. Е.**, Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 24, 24—33

20970. **Исследование золотосодержащей руды.** **Зеленов В. И., Юрченко А. В.**, Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 24, 130—140

20971. **Некоторые закономерности распределения полиметаллических месторождений Рудного Алтая.** **Горжевский Д. И., Яковлев Г. Ф.**, Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1957, вып. 3, 142—161

20972. **О присутствии эвлитита и миксита в висмутовом оруденении пика Костабон (Восточные Пиренеи).** **Гитар, Пьерро** (Sur la présence d'eulytite et de mixite dans la minéralisation bismuthifère du Pic de Costabonne (Pyrénées-Orientales). Guitard G., Pierrot R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 4—6, 229—231 (франц.)

Обнаружено несколько проявлений Bi-оруденения в тактитах и кварцевых жилах. В первых оруденение представлено шеелитом с пиритом, халькопиритом, сфалеритом, висмутином, молибденитом. В кварцевой жиле в кровле тактита найдены различные висмутовые минералы и среди них миксит ($Cu_{11}Bi(AsO_4)_5(OH)_{10}6H_2O$) и эвлитит ($BiSi_3O_{12}$), идентифицированные с помощью микрохим. и рентгеноструктурного методов.

Л. Афанасьева

20973. **Проявления флюоритовой минерализации в Бирсесском районе хребта Кара-тау.** **Хетагуров Г. В.**, Сб. научн. тр. Северо-Кавказск. горно-металлур ин-та, 1957, вып. 14, 39—41

20974. **Геологические поисковые критерии на сурьму и ртуть в Центральном Таджикистане.** **Мисников К. П.**, Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, вып. 19, 37—55 (рез. тадж.)

Рассмотрены тектоно-структурная схема региона, геология и генезис Sb- и Hg-месторождений, геолого-структурный контроль, характер благоприятных локальных структур, закономерности в распределении оруденения и благоприятные условия локализации, связь оруденения с магматич. очагом, некоторые физ.-хим. условия рудоотложения, возраст руд и некоторые геологич. поисковые критерии на Sb и Hg. Г. Воробьев

20975. **Минералогия золотого рудника Джанант Йеллоунайф (Йеллоунайф, Северо-западные территории).** **Колман** (Mineralogy of the Giant Yellowknife Gold Mine, Yellowknife, N. W. T. Coleman Leslie C.), Econ. Geol., 1957, 52, № 4, 400—425 (англ.)

Рудник расположен к северу от Большого Медвежьего озера (Канада). Оруденение приурочено к зоне разлома; минералы осадились из гидротермальных р-ров или образовались в результате взаимодействия р-ров с первичными минералами. Четко выраженной вертикальной зональности не наблюдается. Отмечено 3 периода минералообразования: 1) пирит и арсенопирит; 2) сфалерит, халькопирит и пирротин; 3) галенит, стибнит, герсдорфит, ульманнит, гудмундит, марказит, сфалерит, пирротин, халькопирит, буланжерит, менегинит, джемсонит, халькостибит, бурнонит, тетраэдрит, бертьерит, самородный свинец и самородная сурьма. От 1-го к 3-му периоду т-ра снизилась с 500 до 350° и соответственно упало давление. Основная часть золота приурочена к арсенопириту, меньшая часть — к пириту, жильным минералам и более молодым сульфидам. В результате р-ции Sb-содержащих р-ров с золотом образовался ауростибит.

Г. Воробьев

20976. **Минералогическое описание свинцово-серебряного месторождения Кан-и-Мансур.** **Арбузова С. К.**, Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, вып. 19, 7—17 (рез. тадж.)

Кратко описаны с приведением спектральных анализов следующие минералы: гипогенные — галенит (сильные — следы Fe, Cu, Zn, до сильных As, Ag, средние — следы Mg; Al, Si, Ca, Sr, Ba, Ti, Sb, Bi, слабые — следы Mn, до слабых Mo, следы Be, до следов Cr, Ga, Cd, Sn), сфалерит (сильные Pb, средние Fe, Cd, слабые Cu, слабые — следы Mg, Al, Si, Ca, Ba, следы La, Ga, Mo, Ag), пирит (средние Ti, слабые Mg, Al, Si, Ba), халькопирит, борнит, арсенопирит, висмутин, блеклая руда (теннантит и тетраэдрит?), аргентит, гематит (сильные — слабые Si, слабые — следы Mg, Ba, до слабых Ti, Mn, Ag, Sn), кварц (сильные Al, слабые — следы Mg, следы Ca, Ti, Pb, до следов Zn, Cd), барит (сильные — средние Al, Si, средние — следы Mg, слабые Sr, до следов Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ag, Ca, In, Sn, Sb, Hf, Pb), флюорит зеленый (до средних B, слабые — следы Mg, Al, Si, V, следы J, Zr, до следов Cr, Fe, Co, Cd, La), флюорит фиолетовый (средние Si, слабые Be, слабые — следы Mg, Al, следы Mn, Fe, Cu, Sr, Pb, до следов Ti), кальцит, халцедон; гипергенные — церуссит (слабые Fe, следы Mg, Al, Si, Ca, Sr, Ba, Ti, Cu, Zn, Mo, Ag, Bi), англезит, окислы свинца, смитсонит, серебро самородное, ковеллин, халькозин, куприт, малахит, азурит, хризоколла, каолинит, ярозит, аллофаноид, пиккерингит (сильные Al, до сильных B, средние Si, слабые Mg, следы Ti, Mn, Fe, Cu, до следов Ga, Ag, Pb), галит, гипс, лимонит, гётит, пиролюзит, псиломелан. Отмечается 7 этапов минералообразования: 1) кварцевые, гематитовые и кварц-гематитовые жилы, 2) баритовые жилы, 3) флюоритовые жилы, 4) кварцевые жилы, 5) отложение сульфидов (пирит,

сфалерит, халькопирит, борнит с гематитом, 6) гематитовые жилы с блеклой рудой и галенитом, 7) кальцитовые жилы. Г. Воробьев

20977. **Некоторые вопросы минералообразования на месторождении Уч-Кадо (Гиссарский хребет). Мадалиев Н.**, Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1957, вып. 19, 19—25 (рез. тадж.)

Месторождение сурьмяно-ртутных руд находится в среднепалеозойских сланцах и мраморизованных известняках на северном склоне Гиссарского хребта. Порядок выделения минералов в жилах: I фаза: кварц I (345—320°), халькопирит, пирит I (260—200°), арсенопирит; II фаза: 1-я стадия — пирит II, кварц II (345—310°), антимонит I (160—130°); 2-я стадия — антимонит II (110—80°); 3-я стадия — кварц III (345—310°), кальцит (250—200°), пирит III (200—100°), киноварь (45—35°); III фаза: кварц IV (380—345°), блеклые руды (260—265°) буланжерит (250—210°), галенит (245—210°), сфалерит (225—200°). Автор приходит к выводу, что локализация рудоносных р-ров происходила частично от тектонич. пульсаций и частично путем выпадения минер. агрегатов из одного р-ра в различные стадии одной фазы тектонич. процесса.

Г. Воробьев

20978. **Закономерности в формировании ртутного оруденения Вышковского района (Закарпатье). Мерлич Б. В.**, Геол. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1957, № 4, 89—106

В геологич. строении района принимают участие осадочно-туфогенные породы тортона, нижнего сармата и нижнего паннона, прорванные многочисленными гипабиссальными интрузивами гранодиорит-порфиров, диорит-порфиров и кварцевых габбро-диабазов. Рудопроявление приурочено к тектонически нарушенным приконтактовым зонам интрузивов, туфов и серицитизированных аргиллитов. Выделены 2 этапа гидротермальной деятельности: 1) широко развитое изменение интрузивных пород; 2) в высокотемпературную стадию (от 200—300° до 60—75°) — образование Pb — Zn руд (кварц, пирротин, пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, тетраэдрит, анкерит горный хрусталь, кальцит и барит), с процессами березитизации; во вторую стадию (120—60°) метациннабарит, марказит, горный хрусталь, халцедон, кальцит, сидерит, артинит, анкерит, барит, антимонит и киноварь, с процессами аргиллизации и карбонатизации. По данным спектральных анализов руды и породы содержат (в %): Ga $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$, Sr $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$, Mo $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}$, V $n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-2}$, Sn и Co до $n \cdot 10^{-3}$, As, Li, Zr и Cr до $n \cdot 10^{-2}$. Л. Флерова

20979. **О колломорфных рудах месторождения Дарайсо (Таджикская ССР). Арбузова С. К.**, Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 33—36

Описаны колломорфные структуры галенита, сфалерита и марказита. Месторождение приурочено к альпийскому разлому в породах неогенового возраста. Другие гипогенные минералы; пирит и реальгар с примесями вюртцита, аурипигмента, блеклой руды, халькопирита и борнита; жильные минералы — кальцит, арагонит и целестин; в зоне окисления — церуссит, гринокит, гипс, реже малахит, азурит, хризоколла, нонтронит, самородная сера и др. Г. Воробьев

20980. **К вопросу о происхождении сульфидных никелевых руд. Бирюков В. И.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 3, 333—343

Приведены эксперим. данные о растворимости FeS, NiS_α, NiS_γ, Fe_2S_3, Fe_7S_8, Fe_9S_{10}, $FeS \cdot NiS_\alpha$, $FeS \cdot NiS_\gamma$ в воде при 25, 100, 200, 300 и 440° и pH 3, 5, 7, 9 и 11. С помощью известных термодинамич. соотношений и с учетом диссоциации H_2S произведена экстраполяция этих значений и выведены расчетные ф-лы растворимости сульфидов. Полученные эксперим. и теоретич. данные в связи с геологич. наблюдениями приводят к выводу, что нахождение значительных скоплений богатых сульфидных Ni-руд должно связываться с наличием резкой дифференциации магмы, поскольку жильные рудные тела не сингенетичны с телами радионосных интрузий. Значительные скопления богатых сульфидных никелевых руд могут находиться на некотором расстоянии от больших масс рудоносных интрузий, залегая во вмещающих породах. Гидротермальные изменения вмещающих пород в некоторых случаях могут служить поисковыми признаками на медно-никелевые руды. Р. Хмельницкий

20981. **Минеральные месторождения Серкапукио (деп. Хунин) и перуанский минерал брункит. Миранда** (El yacimiento mineral de Cercapuquio (Junin) y la brunckita, mineral peruano. Miranda V. L. Aurelio), Bol. Soc. geol. Peru, 1956, 30, 243—252 (исп.)

Приведены геология, условия нахождения и результаты спектроскопич. и электронно-микроскопич. исследования брункита. Состав (в %): Pb, Mn, Fe и Si $n \cdot 10 — n \cdot 1$, Zn, Al, Ca и Mg $n \cdot 1 — n \cdot 10^{-1}$, Sb и P $n \cdot 10^{-1} — n \cdot 10^{-2}$, Cu, Cd, Ba, Ga, K, Na и Ti $n \cdot 10^{-2} — n \cdot 10^{-3}$, W $< n \cdot 10^{-2} — n \cdot 10^{-3}$, Bi, B и Ag $n \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-4}$, As и Hg $< n \cdot 10^{-3} — n \cdot 10^{-4}$, Cr, и Sn $n \cdot 10^{-4} — n \cdot 10^{-5}$, Ni и V $n \cdot 10^{-5} — n \cdot 10^{-6}$. Происхождение коллоидальное. Ассоциирующие минералы: галенит, пирит, лимонит, борнит, халькопирит и гематит. Г. Воробьев

20982. **Докембрийское эндогенное оруденение и его значение для решения вопросов металлогении. Ивантишин М. М.** (Докембрійське ендогенне зруденіння та його значения для розв'язання питань металлогенії. Івантишин М. М.), Геологичний ж., 1957, 17, № 2, 21—37

Отмечено, что докембрийская эндогенная минерализация отличается наиболее высокими конц-иями Th, U, Au, Ni, Co, Fe, Ti, V, Cr, Cu. Месторождения Cr, Pt, Ni и Co связаны с ультраосновными породами протерозоя, а месторождения монацитов — с кислыми интрузиями — чарнокитами архея. Высказано предположение, что вынос огромных масс радиоактивных элементов в протерозое является причиной меньшего значения вертикального потока тепла в настоящее время по сравнению с общим кол-вом тепла, излучаемого радиоэлементами в приповерхностных горизонтах Земли. Формирование рудных месторождений происходило в 2 этапа. I этап — первичная ионная миграция в подкорковые участки геосинклинальных зон. Переход элементов, у которых электроны под влиянием высокого давления находились на внутренних уровнях энергии, в зоны с нормальным давлением и химизмом сопровождается выделением огромного кол-ва тепла, способствовавшего магмообразованию. II этап — вынос элементов в приповерхностные горизонты в процессе магматич. деятельности и образование самих месторождений. Л. Флерова

20983. **Об условиях локализации никель-кобальтовых арсенидных руд в карбонатных жилах среди скарнов. Онтоев Д. О.** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 9, 49—53

Жильное оруденение локализовано в пределах скарновой зоны пород верхнего силура. Жилы сложены карбонатами (кальцит, анкерит) и арсенидами Ni и Co (никелин, раммельсбергит, шмальтин-хлоантит, скуттерудит и саффлорит); второстепенные минералы сульфиды полиметаллов и самородный висмут. Промышленные скопления арсенидов приурочены только к зоне скарнов. При переходе жил из скарнов на глубину и по восстанию они становятся совершенно безрудными. В скарнах наблюдается интенсивные околожильные изменения — замещение минералов анкери

том, хлоритом, кварцем, альбитом и гастингситом. Процессы околожильных изменений и отложения рудных минералов близки по времени и связаны с одними и теми же р-рами. Тесный парагенезис арсенидов Co и Ni с карбонатами указывает, что основная масса Co и Ni привносилась р-рами в форме бикарбонатных и комплексных бикарбонатных соединений. As переносился, вероятно, в газообразной форме H_3As. Хим. взаимодействие между этими соединениями привело к выпадению из р-ров труднорастворимых арсенидов Co и Ni.
В. Кудряшова

20984. **Кобеит из района р. Паринга, Южный Уэстленд, Новая Зеландия. Хаттон** (Kobeite from Paringa River, South Westland, New Zealand. Hutton C. Osborne), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 5-6, 342—353 (англ.)

Метамиктный танталониоботитанат, по всем признакам отвечающий кобеиту, обнаружен в виде темнокоричневых призматич. кристаллов в гальках письменного гранита. Качественно установлено присутствие TR, Ta Nb, Ti, а также Al, U, Th и H_2O. Определены простейшие физ. свойства и оптич. константы, проведены хим. испытания, получена рентгенограмма.
Г. Воробьев

20985. **О колломорфных агрегатах цинкита, образовавшихся из газовой фазы. Синяков В. И.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 4, 511—514

Проведено минералогич., хим. и рентгенометрич. изучение колломорфного цинкита из настылей газоотвода доменной печи Кузнецкого металлургич. комбината. Состав из разных мест настыли (в %): ZnO 78,45—88,64, Zn 1,03—1,22, SiO_2 1,78—2,73, Al_2O_3 1,23—1,50, FeO 3,0—7,10, MgO 0,25—0,42, CaO 1,19—2,76, MnO 0,10—0,20, P_2O_5 0,03—0,04, ΣC 1,36—2,19, S 0,52—0,98. Поскольку возможно образование колломорфных текстур минералов из газовой дисперсной фазы, присутствие их в рудах нельзя рассматривать как доказательство низкотемпературности и возникновения из гидрозолей.
А. Чемоданов

20986. **Минералогия уранового рудника Лон-Игл в районе батолита Боулдер, Монтана. Райт, Шулхоф** (Mineralogy of the Lone Eagle uranium-bearing mine in the Boulder batholith, Montana. Wright H. D., Shulhof W. P.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 2, 115—131 (англ.)

20987. **Об условиях образования эндогенного Ашарита. Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е.** Геохимия, 1957, № 4, 312—319 (рез. англ.)

На контактово-метасоматич. железорудном месторождении Таежное (Южная Якутия) авторы наблюдали процесс разложения первичного боратного минерала людвигита и замещение его ашаритом и магнетитом. Сделано предположение, что под действием углекислых вод в некотором интервале т-р должно было происходить разрушение людвигита и образование ашарита. Разложение людвигита и синтезирование ашарита воспроизведено в автоклаве в слабом щелочно-карбонатном р-ре при давл. 120 *атм* и т-ре 160°. Приведены дебаеграммы природного и синтезированного ашарита.
И. Задорожный

20988. **Петровская графитоносная свита. Семененко М. П., Жуков Г. В.** (Петрівська графітоносна світа. Семененко М. П., Жуков Г. В.), Геологічний ж., 1957, 17, № 3, 48—57 (укр.; рез. русск.)

20989. **Железистый алабандин — замечательный природный высокотемпературный смешанный кристалл. Рамдор** (Eisenalabandin, ein merkwürdiger natürlicher Hochtemperatur — Mischkristall. Ramdohr Paul), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, **91**, № 1—3, 89—93 (нем.)

Описан алабандин с высоким (~50%) содержанием Fe из каменоломни Фоберг [Германия]. Ассоциирующие минералы: магнетит, халькопирит и небольшие кол-ва сфалерита; в отдельных пробах обнаружены ильменит и рутил. Породообразующие минералы: санидин, пироксен, волластонит, плагиоклаз, апатит, меланит, продукты разложения нефелина, часто необычно большое кол-во титанита. Описаны простейшие физ. свойства алабандина. Предполагается, что он возник в результате растворения FeS в MnS при метаморфизме сернистых руд, содержащих Mn-карбонаты.
Л. Афанасьева

20990. **Основные представления Б. Б. Полынова о геохимии ландшафта. Парфенова Е. И.**, Почвоведение, 1957, № 9, 33—36

20991. **Исправление к статье: Де-Вор «Химия поверхностных явлений в качестве химического контроля минеральных ассоциаций»** (Errata. DeVore George W.), J. Geol., 1956, **64**, № 3, 311 (англ.)
К РЖХим, 1957, 51051.

20992. **Концентрация урана в осадочных породах путем многократной миграции — аккреции. Грунер** (Concentration of uranium in sediments by multiple migration — accretion. Gruner John W.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 6, 495—520 (англ.)

Автор выдвигает следующую гипотезу образования урановых месторождений в осадочных породах U привносится гидротермальными р-рами и рассеивается в осадочных породах, а меньшая часть его осаждается в жилах. В условиях полупустынного климата он выщелачивается из континентальных осадочных пород грунтовыми водами, содержащими CO_2 и бикарбонаты Ca, Mg, Na. Последние образуют с U комплексное соединение с устойчивым ионом $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, что доказано автором экспериментально. Грунтовые воды могут переносить U на большие расстояния в нейтр. среде до тех пор, пока не будут встречены условия, способствующие осаждению металла в виде «черных руд». Если ураноносные р-ры достигают поверхности, трикарбонатный комплекс разрушается, и металл осаждается в виде ураниловых минералов, снова выщелачивающихся теми же процессами. Формирование крупных месторождений U происходит путем неоднократного повторения цикла: окисление — растворение — миграция — аккреция. Этому принципу подчиняются урановые месторождения в осадочных породах независимо от их возраста и в том числе месторождения западных штатов США. И. Липова

20993. **Геохимия месторождений калийных солей. Валяшко М. Г.** В сб.: Вопр. геол. агрон. руд. М., АН СССР, 1956, 182—207

Изучение процесса кристаллизации калийных солей показало, что при сгущении океанич. воды, являющейся источником большинства крупных соляных месторождений, она характеризуется особой «солнечной» категорией метастабильных равновесий (Н. С. Курнаков и В. И. Николаев), тогда как категория стабильных равновесий, изученная детально Вант-Гоффом, вступает в свои права лишь при процессах диагенеза. Построенная «солнечная» хим. диаграмма позволила определить природный процесс кристаллизации (К) солей. В дальнейшем эта диаграмма была уточнена в отношении положения линии К сильвина, а также ограниченной области выделения полигалита, что дало возможность составить нормальную колонку полного цикла солей, отлагающихся при испарении океанич. воды. Положение фигуративной точки состава солей на диаграмме дает возможность установить условия образования калийных пород, т. е. судить о составе рапы бассейна, из которого происходила К. При рассмотрении физ. стороны процесса исключительно важным является то обстоятельство, что к моменту начала К объемы маточного рассола и выделившихся из него солей уравниваются и весь маточный рассол скрывается между кристаллами соли; солеродный бас-

сейн превращается, таким образом, в «сухое озеро», где не может образоваться нормальная залежь. Возможность образования такой залежи появляется только в случае интенсивного прогиба некоторого участка бассейна, где будут скопляться рассолы в кол-ве, достаточном для выделения калийных солей и их сохранения. С движениями поверхности связана также многоярусность калийных месторождений. Отмечается роль вертикальных движений территории бассейна в переотложении калийных залежей и роль хлорбромного коэф. в определении их положения. Л. Листова

20994. **Генетические особенности месторождений типа медистых песчаников по результатам изучения минералогического состава руд. Сатпаева Т. А.** Изв. АН КазССР, Сер. геол., 1957, вып. 1 (26), 3—24 (рез. каз.)

По генетич. особенностям месторождения медистых песчаников могут быть осадочными и гидротермальными. К 1-й группе отнесены месторождения Западного Приуралья, Донбасса, Атабасарско-Терсакканской группы, района рек Лены и Наукат. Они характеризуются рассеянным оруденением в алевролитах, аргиллитах, мергелях, доломитах и известняках на огромных площадях, не контролируемых тектонич. явлениями. Руды убогие, мономинеральные (пирит или халькозин), не дающие промышленных скоплений. Месторождение 2-й группы: Джесказган, Мангышлак, Успенское, Минусинское. Оруденение приурочено к песчаникам, туфопесчаникам, конгломератам и тесно связано с резко выраженной тектоникой. Рудные залежи четко ограничены и имеют большие размеры. Состав руд разнообразный. Широко развита жильная минерализация с проявлением высокотемпературных минералов. Кроме основных рудных металлов полиметаллич. группы, а также Co и Ni, постоянно отмечаются редкие и рассеянные элементы. Эти месторождения имеют крупные промышленные значения. Генезис их, по мнению автора, эпигенетическо-гидротермальный. В. Кудряшова

20995. **Лучшие залежи руд КМА, [Курская Магнитная Аномалия], приуроченные к древнему материку юго-западной части Воронежского кристаллического массива. Дубянский О. А.** (Найкращі поклади багатих руд КМА, приурочені до найдавнішого материка південно-західної частини Воронезького кристалічного масиву. Дубянський О. А.), Геологічний ж., 1957, 17, № 3, 70—81 (укр.; рез. русск.)

20996. **О присутствии хунтита в гроте департамента Эро (Ла-Кламуз). Барон, Кайер, Лагранж, Побеген** (Sur la présence de huntite dans une grotte de l'Hérault (la Clamouse). Baron Guy, Caillère Simonne, Lagrange Raymonde, Pobeguin Thérèse), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 92—94 (франц.)

Приведены результаты изучения «горного молока» из грота департамента Эро (Франция). По данным спектрального анализа, наряду с Mg (главный компонент) присутствуют Ca, Si $n \cdot 10^{-3}$—$3 \cdot 10^{-2}$%, а также Al, Mn, Fe и Na $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$%. Найденные рентгенографически межплоскостные расстояния соответствуют хунтиту — безводн. кальциево-магниевому карбонату — $Mg_3Ca(CO_3)_4$. На рентгенограмме прокаленного минерала наблюдаются только линии окислов Ca и Mg. Для ИК-спектра характерно присутствие линий 867 и 892 и обилие линий в области 1400—1560 $см^{-1}$. На дифференциальной кривой нагревания наблюдаются 2 эндотермич. перехода, при 480 и 870°. По данным хим. анализа, в очищ. продукте содержится (в %): SiO_2 2,1, Fe_2O_3 0,4, CaO 16,4, MgO 33,3, H_2O^{-2}, CO_2 46. При этом 34,5% CO_2 выделяются при 400—650° в результате диссоциации карбоната Mg, а 11,5% — при 650—775°, что соответствует разложению карбоната Ca. Таким образом, исследованный продукт состоит на 94,2% из хунтита. Л. Афанасьева

20997. **О рентгеновском изучении минералогического состава некоторых бокситовых отложений Британской Гвианы. Бриндли, Саттон** (An X-ray mineralogical study of some British Guiana bauxite deposits. Brindley G. W., Sutton Willard H.), Econ. Geol., 1957, 52, № 4, 391—399 (англ.)

По данным рентгеноструктурного анализа, главными минералами бокситов 4 месторождений являются: гиббсит и каолинит, в меньшем кол-ве присутствуют анатаз, бёмит, гётит и гематит, спорадически встречаются кварц и слюда. Розовато-бурая окраска бокситов обусловлена присутствием гётита, гематита или одного из этих минералов. В светлых разностях преобладают гиббсит и каолинит. Г. Воробьев

20998. **Новые алюмосодержащие минералы бокситов. Бенеславский С. И.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1130—1132

Продолжая работу, опубликованную ранее (РЖХим, 1956, 25460), автор исследовал 2 обр. енисейских бокситов, из которых глинозем полностью не извлекается (I), в 2 обр. высокожелезистых енисейских бокситов (II), а также диаспор (III) и бёмит (IV) из североуральских и гиббсит (V) из енисейских бокситов. Хим. состав (в %): SiO_2 I 7,9; 8,4, II 5,8; 4,8, III 0,04, IV 1,81, V 0,28; Al_2O_3 I 39,21; 32,02, II 15,3; 14,8, III 81,8, IV 73,9, V 65,21; Fe_2O_3 I 23,2; 35,2, II 66,65; 67,19, III 3,1, IV 4,4, V 0,98; TiO_2 I 5,4; 2,5, II 1,7; 1,7, III 0,3, IV 1,85, V 0,25; п. п. п. I 22,5; 20,2, II 9,8; 10,3, III 15,12, IV 16,05, V 33,08. Нерастворимые остатки I (гётит и гематит) исследовались микроскопич., хим. и рентгеноскопич. методами. На основании полученных данных сделан вывод, что Al_2O_3 в гётите, гематите и маггемите является твердым р-ром. Алюмосодержащие минералы окиси и гидроокиси Fe предлагается называть алюмогётитом, алюмогематитом и т. д. Постоянное присутствие окиси Fe в составе III, IV и V свидетельствует о наличии других твердых р-ров Fe_2O_3 в $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Твердые р-ры, видимо, характерны для большинства минералов, образующих бокситы и осадочные железные руды. Р. Хмельницкий

20999. **Фосфориты Пепшовых гор около Сандомежа (Свенто-Кишинские горы). Шиманская** (Fosforyty gór Pieprzowych k. Sandomierza. Szymańska Halina), Przegl. geol., 1957, 5, № 9, 431—432 (польск.)

21000. **Заметка по геологии углеводородов.** 6.— (Appunti di geologia degli idrocarburi. VI.—), Metano, 1956, 10, № 12, 697—709 (итал.)

Рассмотрены типы давления в породах и учет их при добыче нефти. Приведена классификация нефтяных месторождений США, построенная на этом принципе. Сообщение 5 см. РЖХим, 1957, 65958. Н. Халатова

21001. **О битуминозном мергеле Зефельда, Тироль. Фишер** (Über die Bitumenmergel von Seefeld in Tirol. Fischer Georg), Geol. Jahrb., 1957, 74, 63—74 (нем.)

21002. **Энергетические основы органической теории происхождения нефти. Андреев П. Ф.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 270—278

Всякая система обладает запасом свободной энергии, чем больше этот запас, тем больше потенциальная возможность ее ко всякого рода превращениям. С этой позиции рассмотрены нерешенные вопросы теории образования нефти и ее изменения в природе: 1) механизм возникновения углеводородов из кислородсодержащих остатков живой клетки при отсутствии свободного H; 2) направленность процессов изменения углеводородов нефти в условиях существования больших

ства нефтяных залежей; 3) относит. скорость превращения органич. в-ва на отдельных этапах; 4) некоторые особенности состава природных нефтей.

А. Фихман

21003. **Люминесцентно-битуминологический метод и его применение в нефтяной геологии. Флоровская В. Н.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 2, 131—135

21004. **Изменение сорбционных свойств в генетических рядах ископаемых углей. Эттингер И. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 953—956

Приведены неполные данные по исследованию 250 обр. из наиболее важных угольных бассейнов СССР. Для всех обр. были выполнены технич. испытания и определена сорбционная емкость по метану. Анализ графиков зависимости сорбции CH_4 и CO_2 ископаемыми углями от выхода летучих приводит к выводу, что основное направление изменения сорбционных свойств каменных углей в метаморфич. процессе есть создание такой суммарной пористости, которая приближает природные угли к искусственно активированным. Вопрос об исходном материале каменных углей в этих изменениях имеет подчиненное значение. Кроме природных факторов, активирующих уголь, имеются еще и факторы, дезактивирующие его.

Р. Хмельницкий

21005. **Некоторые особенности распределения молибдена в породах Былымского угольного месторождения (Северный Кавказ). Королев Д. Ф.** Геохимия, 1957, № 5, 420—424 (рез. англ.)

Химическим методом определено содержание Mo в углях и вмещающих породах (в %): углистые сланцы (39 образцов) до $2 \cdot 10^{-4}$, песчаники (6 образцов) до $1{,}6 \cdot 10^{-4}$, сидериты (8 образцов) до $3 \cdot 10^{-4}$, угли (26 образцов) $2 \cdot 10^{-4}$—$4{,}3 \cdot 10^{-3}$. Спектральный анализ углей обнаружил в кол-вах выше кларка: Be, As, Sb, Ge (до 1% на золу), Pb, Ga, V, Cu, Zn, Ti, Ni, Co. С помощью спец. хим. испытаний установлено, что Mo присутствует в сульфидной форме и связан в основном с зольной частью. Установлена прямая зависимость содержания Mo от соотношения $Fe^{+2} : Fe^{3+}$, что указывает на восстановительные условия накопления Mo.

Г. Воробьев

21006. **О некоторых вопросах классификации псаммитовых осадков. Кукал** (O některých otázkách klasifikace psamitických sedimentů. Kukal Zdeněk), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, 32, № 5, 309—316 (чешск.; рез. англ.)

21007. **О кремнеземистых «мергелях» меловых отложений Амвросиевского района (южная окраина Донбасса). Гречишников А. Т.** (Про крейдові кремнеземисті «мергелі» Амвросіївського району (південна окраїна Донбасу). Гречишников А. Т.), Геологічний ж., 1957, 17, № 2, 60—64 (укр.)

Породы, по внешнему виду похожие на трепел, залегают среди известково-трепеловых отложений маастрихта; минералогич. состав (в %): кварц 2,0, глауконит 1,0, халцедон 0,5, полевые шпаты 0,5, пелитоморфный кальцит и остатки организмов 65, опал и глинистые минералы 31,0; от залегающих выше трепелов они отличаются меньшим кол-вом опала и бо́льшим кол-вом кальцита. По данным 6 хим. анализов, эти породы являются известковистыми трепелами.

Л. Флерова

21008. **Об изменении протерозойских осадочных пород Патомского нагорья [Сев. Прибайкалье] в процессе эпигенеза и начального метаморфизма. Голованок В. К.** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 12, 70—82 (рез. англ.)

В нижнекембрийских и верхнепротерозойских породах бассейна р. Жуи по вторичным изменениям выделяются 3 зоны: эпигенетич., переходная и метаморфическая. Верхняя, эпигенетич. зона характеризуется регенерацией кварцевых обломков и общим окремнением песчаников, известняков и глин. В переходной зоне отмечается интенсивная карбонатизация обломков и цемента. В метаморфич. зоне развиты процессы бластеза обломочного материала и превращения глинистого в-ва в серицит и хлорит, с сильным кливажем пород. На перекристаллизацию карбонатных пород влияет главным образом примесь глинистых частиц и меньше органич. в-ва. Во всех зонах отмечается новообразование аутигенных минералов: полевого шпата, циркона, турмалина, хлорита и серицита.

В. Кудряшова

21009. **Ритмические выделения гидроокислов железа среди песчаников села Косоуцы. Янулов К. П., Ротараш И. А.**, Уч., зап. Кишиневск. ун-та, 1957, 25, 147—149

Выделения гидроокислов Fe в нижнесилурийских песчаниках имеют форму эллипсоидов размером $25 \times 20 \times 10$ *см*, длинные оси которых ориентированы вдоль слоистости породы. В центральной части этих образований отмечаются ядра из мелкокристаллич. пирита и мельниковита. Вокруг них идут ритмич. выделения лимонита. Периодич. текстуры (кольца Лизеганга) образовались в результате хим. р-ций, протекавших в песчаниках при окислении FeS_2. Капиллярная пористость песчаников способствовала диффузии Fe^{2+} и $[SO_4]^{2-}$, но затрудняла смешение реагирующих р-ров. Опыты показали, что для возникновения периодич. текстур необходимым условием является одновременное существование лабильного и метастабильного состояния р-ров, обеспечиваемого отсутствием концентрационных потоков; последние не могут возникать в тонких слоях жидкости и при росте кристаллов за счет диффузии.

В. Кудряшова

21010. **Диатомиты и вулканические пеплы Армении и их строительные свойства. Кириченко Н. И.**, Тр. Совещания по инж.-геол. свойствам горн. пород и методам их изучения. М., 1957, 189—194

Средний хим. состав розданских диатомитов по 7 анализам (в %): SiO_2 67,1, Al_2O_3 7,36, Fe_2O_3 3,9, TiO_2 0,23, MgO 1,51, MnO 0,21, CaO 5,1, $K_2O + NaO_2$ 0,18, H_2O (гигрос.) 6,1, п. п. п. 7,14; водорастворимых ингредиентов 0,206; pH 7,7. Для вулканич. пеплов типов А, Б, и В Акстафа-Шамхорского участка приведены данные по содержанию водорастворимых солей, водных вытяжек, нерастворимого остатка при действии 20%-ным р-ром HCl и величины pH. Определены физ. свойства обеих пород.

Т. Ионас

21011. **О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбоновых пород. Логвиненко Н. В.** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 7, 64—86

Освещены наименее изученные процессы изменения осадочных пород в стадию позднего диагенеза (эпигенеза) или диагенеза породы на материале среднего карбона Донецкого бассейна. См. также РЖХим, 1956, 61321.

Резюме автора

21012. **Метод определения содержания слюды в песке. Мирчева-Илиева** (Метод за определяне съдържанието на слюдата в пясъците. Мирчева-Илиева Недялка), Тр. Научноизслед. строит. ин-та, 1955 (1957), 1, 33—39 (болг.)

21013. **Замечания к статье А. П. Виноградова и А. Б. Ронова об эволюции химического состава глин Русской платформы. Нагорский М. П.**, Изв. АН СССР, Сер. геол., 1957, № 9, 93—94

На основании приведенного А. П. Виноградовым и А. Б. Роновым (РЖХим, 1958, 4219) фактич. материала автор приходит к дополнительному выводу, что в эволюции состава глин наблюдается геохим. цикличность. Выделены следующие циклы: кембрий — силур, средний девон — верхний девон, нижний карбон — верхняя

пермь, триас — нижний мел, верхний мел — квартер. В первых трех циклах максим. содержание отдельных элементов приурочено к началу (Al, Ti) или к концу цикла (Mg, Ca). В двух других, более молодых циклах, наблюдается обратная закономерность. Построение графиков относит. содержания элементов (Al_2O_3/TiO_2, SiO_2/Al_2O_3, Al_2O_3/п. п. п., CaO + MgO + CO_2/п. п. п.) показывает, что с ходом геохим. истории происходит необратимый процесс спиралевидного характера. Г. В.

21014. **Глинистые минералы в некоторых известняках Хоксбери [Австралия]. Лохнан, Голдинг** (Clay minerals in some Hawkesburv sandstones. Loughnan F. C., Golding H. G.), J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, 1956, 90, № 4, 147—150 (англ.)

21015. **Количественное определение смесей глинистых минералов с помощью дифракции рентгеновских лучей. Джарвис, Драгсдорф, Эллис** (Quantitative determination of clay mineral mixtures by X-ray diffraction. Jarvis N. Lynn, Dragsdorf R. Dean, Ellis Roscoe, Jr), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 3, 257—260 (англ.)

Описана методика колич. определения минералов с использованием MgO в качестве внутреннего стандарта. Анализ 2-компонентных и 3-компонентных искусств. смесей бентонита, каолинита, иллита проведен с средним отклонением 1,88% от истинного значения. Р. Хмельницкий

21016. **К вопросу о направлении стадийных изменений глинистых минералов. Зхус И. Д.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 376—379

Исследования глинистых минералов морских отложений турнейского яруса в районе Калуги показали, что они представлены бейделлитом и частью гидрослюдой. Приведены 3 хим. анализа фракции < 0,001 *мм* зеленовато-серых слабо известковых глин. Мол. отношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 3 : 1$ характерно для бейделлита. Повышенное содержание K_2O объясняется присутствием гидрослюды. Приведены результаты оптич. и термич. анализов, а также испытаний с помощью органич. красителей. Электронномикроскопич. снимки показывают, что большинство глинистых частиц имеют форму мелких шестиугольников размером < 0,005 *мм* с неясными расплывчатыми очертаниями; по морфологии эти частицы определяются, как каолинит. Автор приходит к выводу, что бейделлитизация каолинита происходила в условиях диагенеза морских осадков. Источником первичного каолинита являлась область Воронежского массива, где недавно бурением обнаружена древняя каолинитовая кора выветривания. В. К.

21017. **Вулканические пеплы из лёссовых толщ юга Европейской части СССР. Седлецкий И. Д., Ананьев В. П.** (Cenuşile vulcanice din complexele de loess din sudul părţii europene a U. R. S. S. Sedletki I. D., Ananiev V. P.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1957, 11, № 5, 5—9 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 26566.

21018. **Новые точки зрения на окислительно-восстановительные потенциалы почв: исследования некоторых типичных почв Сицилии. Джованнини, Фикера, Ди-Джорджи** (Nuovi orientamenti sui potenziali di ossido-riduzione dei terreni: ricerche su alcuni terreni tipici della Sicilia. Orientale. Giovannini E., Fichera P., Di Giorgi M.), Chimica, 1957, 33, № 8, 309—322 (итал.)

21019. **Оподзоливание и иллимеризация. Фридланд В. М.** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 1006—1009

21020. **Нитраты в почве Гезира. 2. Джуитт** (Field nitrates in the Gezira soil. II. Jewitt T. N.), J. Agric. Sci., 1956, 47, № 4, 461—467 (англ.)

Показана зависимость между урожаями пяти сортов хлопка и содержанием нитратов в почве одной из областей Судана. В содержании нитратов в верхних почвенных горизонтах наблюдаются сезонные колебания, связанные с их вымыванием дождевой водой в более глубокие слои. Часть 1, см. 7., Agric. Sci. 1950, 40, 160. А. Фуфаев

21021. **Происхождение и характеристика минералов, образующих почвы морских террас на береговой равнине штата Южная Каролина. Купер** (Source and characteristics of mineral materials from which South Carolina coastal plain marine terrace soils are derived. Cooper H. P.), Soil Sci., 1955, 80, № 3, 221—228 (англ.)

Приведены данные по содержанию Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo и P в двух видах растений, собранных в 1950 и 1951 гг. на побережье Южной Каролины. Исследовано влияние геологич. факторов и состава почв на конц-ию этих элементов. Рассмотрены прямые и косвенные источники минералов почв исследуемого района. О. Шишкина

21022. **Исследования по классификации и генезису почв, развитых на кислых туфах в условиях влажного тропического климата. Схёйленборг** (Investigations on the classification and genesis of soils derived from acid tuffs unter humid tropical conditions. Schuylenborgh J. v.), Netherl. J. Agric. Sci., 1957, 5, № 3, 195—210 (англ.)

Исследовано большое число обр. из 4 профилей почв, развитых на дацитовом туфовом материале (0—100 *м* над уровнем моря) в Индонезии. Определены величины pH, механич. состав, содержание органич. в-ва, минералогич. состав песчаной и глинистой фракций, хим. состав глинистой фракции всех горизонтов, состав лесного дерна, покрывающего почву, и отношение C : N в профиле. В зависимости от условий осушения почвы принадлежат к подзолистой латозольной или красно-желтой подзолистой группам. В плейстоценовую эпоху дацитовый материал был извержен вулканом Данау, осадился в море и смешался с песком третичных осадков. Условия выщелачивания в значительной части были одинаковыми, что привело к одинаковому распределению глинистого материала по глубине и к образованию монтмориллонита. После отступления моря начался процесс почвообразования в условиях, вызвавших разрушение глинистых минералов; процесс разрушения шел более интенсивно в верхних слоях почвы. Р. Хмельницкий

21023. **Распределение микроэлементов в некоторых красно-бурых землях Южной Австралии. Мак-Кензи** (The distribution of trace elements in some South Australian red-brown earths. McKenzie R. M.), Austral. J. Agric. Res., 1957, 8, № 3, 246—252 (англ.)

Исследовано 14 почвенных профилей и материнские породы: травертиновый известняк и выветрелый глинистый сланец. Содержание микроэлементов в известняке и почве (среднее по профилю в 10^{-3}%): Cu 3,1; 2,2, Co 0,59; 0,5, Ga 4,3; 3,8, V 14,5; 13,0, Mo 0,29; 0,36, Mn 23,0; 34,0. В сланце и почве: Cu 0,85; 2,5, Co < 0,2; 0,76, Ga 1,2; 3,5, V 19,0; 14, Mo 0,5; 0,35, Mn 9,5; 45. Пределы содержания в 4 горизонтах по данным максим. и миним. содержания элемента в каждом горизонте (в 10^{-3}%): Co < 0,2—1,5, Cu 1,2—8,5, Ga 1,8—5,5, V 6,7—23,0, Mo 0,23—0,55, Mn 18,0—98,0. В ряду Co > Cu > > Ga > V > Mo > Mn наблюдается снижение подвижности. Более подвижные элементы обладают большими изменениями конц-ии внутри профиля и (за исключением Mn) между профилями. Р. Хмельницкий

21024. **Новообразованные минералы глин в почвах. Ярилова Е. А., Парфенова Е. И.**, Почвоведение, 1957, № 9, 37—48 (рез. англ.)

Колломорфные глинистые минералы выделены из 11 обр. иллювиальных горизонтов почв: подзолистых,

серых лесных, солоди и солонца разных р-нов СССР. Минералы подвергались хим., оптич., рентгенометрич., термич. и электронномикроскопич. исследованиям. Хим. состав (в % на прокаленную навеску): SiO_2 49,09—55,39, P_2O_5 следы — 0,17, Al_2O_3 23,01—33,25, Fe_2O_3 9,24—15,74, CaO 0,98—2,52, MgO 2,07—3,74, K_2O 1,40—3,99, Na_2O 0,15—0,33, гумус 0,69—2,57, п.п.п. 7,6—15,74. Мол. отношение $SiO_2 : Al_2O_3$ 2,51—4,00; n_g 1,570—1,600, n_p 1,549—1,576, $n_g - n_p$, 0,020—0,027. Данные анализов приводят к выводу, что все обр. представлены глинистыми минералами, обладающими трехслойной кристаллич. решеткой, в которой часть Si замещается Al. Варьирование их состава, очевидно, связано с заменой одних катионов другими в октаэдрич. слое и в межпакетных пространствах. Предлагается назвать эту группу минералов полынитом в честь советского ученого Б. Б. Полынова. Р. Хмельницкий

21025. **Изучение коллоидно-химических свойств черноземов в Японии. Часть 1. О ζ-потенциале и растворимом алюминии в почвах Дайсэнбара. Хосода, Таката, Огихара** (黒土の膠質化學的性質に關する研究. 第1報. 大山原土壌のζと可溶性アルミニウムに就て. 細田克己, 高田秀夫, 荻原滇), 鳥取農學會報, Тоттори ногаку кайхо, Trans. Tottori Soc. Agric. Sci., 1957, 11, № 2, 83—93 (японск.; рез. англ.)

Несмотря на то, что почвы Дайсэнбара (префектура Тоттори) содержат большое кол-во перегноя и азота, плодородие их низко. Причиной этого является, по-видимому, присутствие квасцовых колл. комплексов, связанных с вулканич. пеплом. Коллоидно-хим. изучение показало, что обрабатываемые почвы имеют меньшую замещаемую кислотность поверхностного слоя и большее содержание Ca, по сравнению с необрабатываемыми. Содержание растворимого Al в поверхностных слоях резко возрастает в кислой среде, начиная с pH 4. В обрабатываемых почвах эта величина смещена в сторону большей кислотности. В подпочве при pH 4,5—5,0 кол-во растворенного Al увеличивается. Л. Левин

21026. **Генезис и педохимические характеристики черных глинистых почв «Караил» бассейна нижнего Ганга, Уттар-Прадеш. Агарвал, Мехротра, Гупта** (Genesis and pedo-chemical characteristics of «Karail» black clayey soils in the lower gangetic basin of Uttar Pradesh. Agarwal R. R., Mehrotra C. L., Gupta R. N.), J. Indian Soc., Soil Sci., 1954, 4, № 2, 65—71 (англ.)

Приведены морфология, механич. и хим. состав и физ.-хим. свойства 5 горизонтов (глубина 1,5—131,4 *см*). Содержание нерастворимых в HCl составных частей почти не зависит от глубины. Щел.-зем. элементы из верхних слоев заметно выщелачиваются. Суммарная обменная способность с глубиной уменьшается. Образование почв связано с переносом материала базальтовых пород из области Бунделкханд водами Ганга. А. Фуфаев

21027. **Образование агрегатов гиббсита в латозолях, развитых на вулканическом пепле. Шерман** (Formation of gibbsite aggregates in latosols developed on volcanic ash. Sherman G. Donald), Science, 1957, 125, № 3260, 1243—1244 (англ.)

Исследованные почвы образовались в результате интенсивного выветривания андезитового вулканич. пепла в условиях жаркого и дождливого климата Гавайских о-вов. В процессе высыхания этих почв, при уменьшении объема, происходит образование гелеобразной структуры, выделяющейся при дальнейшем усыхании из основной массы. При полной дегидратации образуются светло- и темноокрашенные агрегаты, первые из которых являются гиббситом. Средний хим. состав агрегатов из 6 образцов почв (в %): SiO_2 0,72, Al_2O_3 62,46, Fe_2O_3 1,37, TiO_2 2,50, H_2O 32,55. Р. Х.

21028. **Присутствие цинка и свинца в некоторых почвах Сардинии и дикорастущих растениях средиземноморской флоры. Водре, Водре** (La presenza dello zinco e del piombo in alcuni terreni della Sardegna e in piante spontanee e arbustacee della flora mediterranea. Vodret Francesco, Vodret Antonio), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1956, 26, № 3-4, 197—214 (итал.)

Авторы изучали поведение некоторых дикорастущих растений на почвах, особенно богатых Zn и Pb. Установлено, что все исследованные растения могут накапливать и удерживать значительные кол-ва Zn (101—731 *мг/кг* свежего материала) и Pb (17—199 *мг/кг*) и без всякого вегетативного вреда расти на почвах, содержащих Zn до 22 300 *мг/кг* почвы и Pb до 1200 *мг/кг*. Н. Халатова

21029. **Минералогическое изучение выветривания и образования почв на оливиновых базальтах в Северной Ирландии. Смит** (A mineralogical study of weathering and soil formation from olivine basalt in Northern Ireland. Smith J.), J. Soil Sci., 1957, 8, № 2, 225—239 (англ.)

21030. **Содержание фосфора и калия в некоторых почвах Перуанского побережья. Гарсия-Гильинта** (El contenido de fósforo y potasio en algunos suelos de la costa peruana. García Guillinta Manuel J.), Bol. Compañía administr. guano, 1957, 33, № 3, 9—10 (исп.); Bol. trimestr. experim. agropec, 1954, 3, № 4 (исп.)

21031. **Замечания к работе Бута: «Влияние электрических полей и излучений атмосферного и космического происхождения на воду». Бейл** (Eine statistische Bemerkung zu Carmen Boute «Wirkungen elektrischer Felder und Strahlungen atmosphärischen und kosmischen Ursprungs auf das Wasser». Bijl W. van der), Arch. Meteorol., Geophys. und Bioklimatol., 1956, B7, № 3-4, 477—479 (нем.) См. РЖХим, 1958, 4124

21032. **Графический способ изображения ионного состава природных вод. Форш Т. Б.**, Тр. Лабор. озеровед. АН СССР, 1957, 5, 116—137

Предложено графич. изображение ионного состава природных вод, позволяющее отразить абс. величины общей минерализации, значительное число объектов, абс. кол-во каждого компонента, относительный ионный состав в % *мг/экв* и колич. соотношение между ионами. Диаграмма представляет два равных угла (сектора), сомкнутых в вершине. В правом секторе помещены данные по анионам, в левом — по катионам. Единицей построения является 1 *мг-экв*. Длина дуги и ее радиус равны между собой и соответствуют 1/2 общей минерализации. Данные анализа изображены в виде полос, длина которых соответствует сумме эквивалентов главнейших ионов. Располагают анализы в порядке возрастания общей минерализации один под другим на расстоянии, равном длине радиуса, отмеренной от одной общей точки, изображающей воду с нулевой минерализацией. Приведены примеры графич. изображения хим. состава вод важнейших рек СССР. А. Фихман

21033. **Формула Курлова и толкование результатов химического анализа минеральных вод. Чисмэреску** (Formula Kurlow şi interpretarea analizei chimice a apei minerale. Cismărescu Gh.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 2, 142—146 (рум.)

Рекомендуется применение ф-лы Курлова для воды источника «Борсек» CO_2 2,6 M 5,14 (HCO_3 97/Ca 60 Mg 23 Na 13) *t* 8°. Б. Маноле

21034. **Вертикальная гидрохимическая зональность в районах действующих вулканов. Иванов В. В.**, Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Сер. геол., 1957, 32, № 3, 172—173

Отмечено, что гидрогеохим. процессы в р-нах действующих вулканов (на примере Курило-Камчатской зоны) приводят к образованию резко кислых вод в верхних окислительных условиях, а в глубинных восстановительных — к образованию щел. хлоридных вод с т-рой 100°, pH 8,1—8,4. Основные процессы формирования вод — восстановление сульфатов и связывание H_2S железом пород. В верних зонах идет окисление вулканич. газов и выщелачивание пород. Выделены 3 стадии гидротермальной деятельности: I — высокой активности (A), образуются хлоридно-сульфатные термы, т-ра 95—100°, pH 1,7—0,86, со свободными H_2SO_4 и HCl; II — средней A, сульфатные воды, 68—96°, pH 1,7—6,2; III — слабой A, образуются мало минерализованные термы. Л. Флерова

21035. **Геохимическое изучение бора. Сообщение 12. Сезонные изменения химического состава речной воды обычной реки. Муто, Китадзумэ (ホウ素の地球化學的研究.第12報.普通河川成分の年變化について. 武藤覺, 北爪良男), 日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 34—37 (японск.)

В течение года еженедельно проводился отбор и хим. анализ проб воды из р. Кирю, мало подверженной влиянию человеческой деятельности. Кроме того, проводился анализ выпадающих осадков. Результаты сопоставлены с результатами анализа воды 8 рек США. Летом максим. т-ра воздуха и воды 32,5 и 26,2°, миним. — зимой 3,4 и 5,3°; pH зимой 8,2 и летом 7,1. Содержание сухого остатка (в *мг/л*): максим. 73,2 (октябрь), миним. в марте 43,8. Содержание Cl наиболее велико в июне — июле (12,6 *мг/л*), когда водой промывается свежая почва, и достигает минимума в апреле и сентябре (1,4 *мг/л*). Большинство компонентов, за исключением щел. элементов, имеет два максимума (в *мг/л*): в июне (конц-ия неорганич. компонентов) и октябре (резкое повышение уровня воды). $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 0,3—0,7, Ca 4,6—12,1, Mg 1,4—3,2, Na 4,8—10,5, K 0,9—2,7, SO_4 4,5—9,2, Si 4,5—8,0, B 0,0025—0,0150. Помимо этих двух максимумов, B имеет несколько повышений содержания в те периоды, когда содержание остальных компонентов достигает минимума. Весовое отношение B : Cl достигает максимума в зимние месяцы, за исключением января. Автор считает, что это подтверждает высказанное им ранее (РЖХим, 1956, 61293) предположение о том, что B поступает в речную воду из растительности. В 8 американских реках отношение B : Cl также достигает максимума в сентябре — феврале, т. е. осенью и зимой. Содержание перечисленных выше компонентов в речной воде несколько выше, чем в дождевой, за исключением Mg и B, содержание которых в речной и дождевой воде приблизительно одинаково. Содержание Ca в речной воде в 770 раз больше, чем в дождевой, что связано с тем, что река протекает по району сравнительно легко растворимых в воде известняков. Сообщение 11 см. РЖХим, 1957, 68666. Л. Левин

21036. **Новые данные о среднем составе речной воды для территории СССР. Алекин О. А., Бражникова Л. В.** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1062—1065

Приведены данные среднего ионного состава речной воды территории СССР. Средняя годовая минерализация речной воды оказалась на 12,1 *мг/л* больше, чем была вычислена в 1951 г. Для бассейнов, имеющих сток только в океан, она равна 73,1 *мг/л*, для бессточных 270,9 *мг/л*. Сделано сопоставление среднего состава атмосферных осадков со средним составом речных вод различных районов. А. Фихман

21037. **Загрязнение и самоочищение внутреннего Осло-фиорда. Бейер** (Kappløpet mellom forråtnelse og fornyelse av indre Oslofjord. Beyer Fredrik), Tekn. ukebl., 1956, **103**, № 46, 1045—1053 (норв.)

Загрязнение воды в фиорде является косвенной причиной массового роста микроскопич. водорослей в поверхностном слое, особенно летом. Плотность водорослей становится настолько велика, что образование O_2 оказывается невозможным уже на глубине нескольких метров под поверхностью воды из-за темноты; при гниении также происходит потребление O_2. Поскольку приток O_2 с поверхности затруднен, а смена вод невелика, так как приливные отличия уровня в Осло-фиорде особенно малы, и лишь северный ветер иногда очищает поверхность воды, загрязнение воды значительно. В. И. Дианов-Клоков

21038. **Редкие элементы в водах Венгрии. Надь, Пойик** (Nyomelemek kimutatása hazai vizekben. Nagy Zoltán, Pólyik Edit), Hidrol. közlöny, 1957, **37**, № 2, 166—167 (венг.; рез. англ.)

Изучалось содержание 19 редких элементов в минер. водах Венгрии. Спектральный анализ показал, что Al, Zn, Cu и Mn встречаются наиболее часто, конц-ия (γ/*л*) их достигает 20; Pb, Ag, Ba, Li, Ti, Sn, Sr, V встречаются реже с конц-ией 1—20; отмечены следы Be, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, As. Л. Флерова

21039. **Шахтные воды Донбасса как «чистая генетическая линия» сульфатного типа природных вод. Дуров С. А.**, Научн. тр. Новочеркасский политехн. ин-т, 1957, **38(52)**, 21—61

Шахтные воды Донбасса с содержанием SO_4^{2-} более 50 *мг-экв/л* представляют собой чистую генетич. линию и являются резко выраженным типом природных вод. Хим. состав их за период 30—40 лет оказался очень устойчивым, несмотря на увеличение добычи угля в Донбассе в несколько раз. Собранные материалы подтверждают повсеместное распространение сульфидов и быстрое их окисление, вследствие чего многие сульфатные воды имеют сульфатную составляющую, сходную с шахтными водами. Существуют и другие независимые признаки, подтверждающие большое значение сульфатных вод зоны окисления сульфидов, напр., содержание SO_4^{2-} выше отвечающего растворимости $CaSO_4$, содержание ионов Fe, Mn и т. д. Указанные признаки явно противоречат гипотезе о происхождении SO_4^{2-} за счет растворения гипса и последующего катионного обмена. Ставится вопрос о повышении кларка серы в земной коре. К. Богородицкий

21040. **Среднее Лунцское озеро [Нижняя Австрия], питающееся ключами, с временной стратификацией, вызванной различием в концентрации солей. Руттнер** (Der Lunzer Mittersee, ein Quellsee mit zeitweise meromiktischer Schichtung. Ruttner F.), Arch. Hydrobiol., 1955, Suppl. 22, № 3-4, 480—485. Diskuss., 485—487 (нем.)

В небольшом Среднем Лунцском озере, с максим. глубиной 2—3 *м*, осенью после засушливого лета обнаруживается двуслойная стратификация, сохраняющаяся в течение зимы. Ее возникновение объясняется тем, что при ослаблении фотосинтетич. деятельности в воде появляется свободная CO_2, растворяющая выпавший летом на дно осадок $CaCO_3$, благодаря чему конц-ия солей в нижних слоях повышается. Весной стратификация исчезает, когда при возросшем фотосинтезе поглощение растениями CO_2 вновь вызывает выпадение $CaCO_3$. В. Коншин

21041. **Установление погрешностей при параллельных измерениях содержания воды в грунтах. Лян Сюэ-ли** (土壤各種含水率测定的平行誤差規定,梁學禮), 水力發電, Шуйли фадянь, 1957, № 18, 24—26 (кит.)

21042. **Новые данные по стоку растворенных веществ с территории СССР. Алекин О. А., Бражникова Л. В.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 748—750

Приведены данные ионного стока для морских бассейнов Северного Ледовитого, Атлантического и Тихого океанов, а также для бессточных бассейнов. Общая величина ионного стока для всей территории СССР равна 358,11 млн. *т*. Среднее значение показателя ионного стока равно 17,9 *т/км* в год. Приведены ориентировочные данные стока растворенных в-в (105,18 млн. *т*) по разным видам: сток органич. в-в, минер. коллоидов, микроэлементов и неорганич. биогенных элементов. Основную массу стока составляет сток органич. в-в (79,34 млн. *т*). А. Фихман

21043. **О поглощении кислорода озерными илами.** Семенович Н. И., Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 1, 130—132

В августе 1955 г. исследовалось поглощение O_2 илами мезотрофного озера Пуннус-Ярви [карельский перешеек]. В склянках с илом с глубины 10,5 *м* из центральной части озера потребление O_2 при 20° уменьшалось в течение периода наблюдений (6 VIII, 18 VIII и 6 IX потреблялось соответственно 4,40; 1,88 и 0,43 *мг* O_2 на 1 *г* натурального ила или 24,90; 9,91 и 2,24 *мг* O_2 на 1 *г* абсолютно сухого ила). В самом озере на глубине 10,5 *м* в погруженном на дно цилиндрич. колпаке из органич. стекла содержание O_2 после первоначального уменьшения стабилизировалось на 12-е сутки, в то время как вне прибора оно образует ряд пиков, вызванных сгонно-нагонными циркуляциями. Константа скорости поглощения O_2 озерным илом в склянках при 20° за август равна в среднем 0,175, в приборе в водоеме при 15° — в среднем 0,134. В. Коншин

21044. **Об изменении химического состава пластовых вод горизонтов кирмакинской свиты нефтяных месторождений Фатьман-Балаханы-Зыхской антиклинальной зоны [Апшерон]. Гурбанзаде А. М.** (Фатмайы-Балаханы-Зығ антиклинал зонасы нефт ятагларынын кирмаки лай дәстәси һоризонт суларынын кимјәви тәркибләринин дәјишмәси һаггында бә'зи гејдләр. Гурбанзадә А. М.), АзәрбССР Элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 6, 41—52 (азерб.; рез. русск.)

Изучение хим. состава вод кирмакинской свиты (КС) проводилось с учетом условий залегания водоносных горизонтов и их литологич. состава. Отмечено, что нижние горизонты КС в месторождениях Ленинского (I), Сураханского (II) и Карачухурского (III) р-нов отличаются от более верхних горизонтов большей крупнозернистостью пород и уменьшенным кол-вом глинистых частиц. Для указанных р-ров выделены соответственно 3, 4 и 5 типов вод, изменение химизма которых связано с периодами седиментации. I район, хим. состав (*мг экв*): 1) Cl 14—20; SO_4 0,1—0,5, сумма карбонатов 7—11; 2) 14—24, 0,1—0,3, 10—18; 3) 15—47, 0,1—0,2, 5—17. II район: 1) 13—23, 0,1—0,6, 7—13; 2) 15—28, 0,1—0,3, 10—16; 3) 16—32, 0,1—0,7, 16—22; 4) 36—58, 0,1—0,7, 13—23. III район: 1) 11—18, 0,1—1,1, 5—9; 2) 11—14, 0,1—0,7, 9—11; 3) 11—15, 0,1—0,3, 11—14; 4) 15—30, 0,1—0,8, 14—23; 5) 39—74, 01—0,6, 3,1—6,4. Л. Флерова

21045. **Минеральные воды района Нальчика. Смирнова А. В.,** Вестн. Моск. ун-та. Сер. биол., почвовед., геол., геогр., 1957, № 2, 147—160

Описаны три группы мест-ний минер. вод. Белореченское мест-ние теплых азотных вод, т-ра 18,2—27°, pH 8, минерализация (М) (в *г/л*) 0,39—0,83, кол-во растворенного газа (в основном N с примесью CH_4) 37,7—49,1 *см*³/*л*. При погружении водоносных пластов увеличивается т-ра и М других, солено-бромистых вод фораминиферовой свиты: в 1-ом источнике (И) с М 7,0—9,0, в нем присутствуют (*мг/л*) H_2S 20—30, Br 17, J 3,0, SiO_2 35, во втором И с М 15,3; Br 33,0, J 5,0, SiO_2 68,0. Долинское мест-ние теплых азотных вод: т-ра 20,2°, pH 7,3, М 0,55, содержание N 41,0 *см*³/*л*. Геотермич. ступень определена в 27—28 *м*/1°. N, насыщающий воды, имеет воздушное происхождение. Л. Флерова

21046. **Термальные воды Вишеграда, Босния. Геохимическое изучение. Михолич** (The thermal waters of Višegrad in Bosnia. A geochemical study. Miholič S.), Croast. chem. acta, 1957, **29**, № 1, 39—44 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Дается хим. анализ двух источников. Источник Соколович Бос, т-ра 34,2°, радиоактивность 6,951 ед. махе, pH 9,0. Содержание (*г/кг*): сумма солей 0,2794; Na^+ 0,01406; K^+ 0,001950; Ca^{2+} 0,0711; Mg^{2+} 0,007262; Cl^- 0,005251; SO_4^{2-} 0,01635; HCO_3^- 0,2635; SiO_2 0,02502; Al_2O_3 0,000801; Fe_2O_3 0,000801. В воде источника Кауде Бас, т-ра 33,7°, радиоактивность 50,50 ед. махе, pH 9,0. Состав (*г/кг*) соответственно: 0,2974; 0,01804; 0,002824; 0,005559; 0,01964; 0,005448; 0,01467; 0,2921; 0,03023; 0,003203; 0,000801. Вторичное обогащение U является результатом адсорбции U туфом и гидратом окиси Fe из очень разб. р-ров в слабощел. среде. Сравнение вод двух источников показывает, что воды теряют Ca и Fe при протекании через туф. Повышенное содержание NaCl является результатом влияния минер. источника, а повышенное содержание Mg и Si является результатом влияния подпочвы, содержащей серпантин. Повышенная радиоактивность объясняется вторичным обогащением туфа U. Ч. Кроль

21047. **К вопросу осадкообразования в скважинах глубинного водоотлива. Бородин А. А.,** Гидротехн. стр-во, 1957, № 8, 41—45

Указывается, что подводное оборудование в водопонизительных скважинах, пройденных в песках котлована Сталинградской ГЭС, покрывается слоем железистого осадка толщиной от 2—3 до 20 *мм* в год. Книзу мощность осадка увеличивается, вследствие чего скважность фильтра уменьшается. В массе осадка преобладает $Fe(OH)_3$, в эксплуатируемых водах — HCO_3^- и Ca^{2+}. Содержание Fe^{2+} в воде достигает 8 *мг/л* при pH 6. Предполагается, что обогащение вод Fe^{2+} идет за счет коренных пород, слагающих котлован. При этом Fe^{2+} находится в р-ре в неустойчивой форме в виде гидрокарбоната $Fe(HCO_3)_2$, дальнейшее преобразование которого идет до гидрата окиси $Fe(OH)_3$. Для предотвращения зарастания фильтра осадком автор рекомендует изолировать поверхность воды от воздуха слоем жидкого масла. Ограничивающим приемом для осадкообразования также может служить вакуум при работе иглофильтров. К. Богородицкий

21048. **Состояние подземных вод в районе Мендота — Гурон, графства Фресно и Кингс, штат Калифорния. Дейвис, Поленд** (Ground-water conditions in the Mendota-Huron area Fresno and Kings Counties, California. Davis G. H., Poland J. F. Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1957, № 1360, pp. IV, 409—588, ill., maps) (англ.)

21049. **О закономерностях распространения подземных вод в платформенной части Украины и Молдавии. Бабинец А. Е.** (Про закономірності поширення підземних вод в платформеній частині Україні Молдавії. Бабинець А. Е.), Геологічний ж., 1957, **17**, № 3, 29—39 (укр.; рез. русск.)

21050. **Гидрогеохимические зоны в Средней Европе. Зыка** (Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa. Zýka V.), Acta geol. Acad. sci. hung., 1957, **4**, № 3-4, 383—414 (нем.; рез. русск.)

В Средней Европе обнаружены следующие 9 основных типов минер. вод: кальциево-бикарбонатный, кальциево-сульфатный, ферро-сульфатный, натриево-бикарбонатный, натриево-хлоридный, кальциево-хлоридный, магниево-хлоридный, натриево-сульфатный, магниево-сульфатный. Данные типы вод представлены

в графиках Роджерса. Дано указание о географич. местонахождении тех или иных типов и их геологич. обстановке. Коэф. пропорциональности (Na/K, Cl/Br, Ca/Sr, Na/Li, K/Li) подсчитаны как геохим. показатели. В. Коншин

21051. **Геохимическое изучение подземных вод на равнине Танбу, префектура Аомори в северо-восточной Японии. 2.** Йокояма (田名部平野の地下水. その2. 地球化學的研究. 横山寺秋), 資源 科學研究所彙報, Сигэн кагаку кэнкюсё ихо, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1957, № 43-44, 143—152 (японск.; рез. англ.)

Изученная территория по газовому и солевому составу подземных вод разделяется на две геохим. провинции. В центральной части территории — воды с преобладанием азота и Ar и с недостатком O_2, содержат закисное Fe, NH_4 и NO_2; эти воды прежде были обогащены органич. в-вами. На северо-западе — воды с незначительным содержанием O_2 (но большим, чем в 1-й группе) и азота (меньшим, чем в 1-й группе) и с повышенным содержанием нитратов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 18973. М. Яншина

21052. **Главнейшие особенности минеральных источников бассейна верхнего течения реки Агстев в Армянской ССР.** Вартапетян Б. С., Научн. тр. Ереванск. ун-та, 1957, 59, 31—39 (рез. арм.)

Минер. источники р-на (6) локализуются вдоль разломов и приурочиваются к областям распространения интрузивных и эффузивных пород. Все источники расположены в ущелье р. Агстев, начиная от ст. Фиолетово и вниз по течению. Хим. состав вод источников № 1, 2, 3, 4 и 6 (в *мг/л*) соответственно: Na 240,6; 96,6; 166,3; 182,6; 186,8, Ca 756,0; 564,0; 312,6; 303,4; 238,4, Mg 149,0; 234,5; 20,8; 15,1; 13,2, Cl 78,1; 78,1; 111,8; 85,9; 71,0, SO_4^{2-} 215,0; 160,0; 40,0; 45,0; 40,0, HCO_3^- 3294,0; 2830,4; 1256,6; 1281,0; 1116,3. Сухой остаток при 105° 3126,0; 2612,0; 1320,0; 1304,0; 1164,0; H_2S только в источнике № 4 (3,0 *мг/л*). Т-ра 14°. Дебит 4—8 *л/мин*. Все исследованные источники принадлежат к гидрокарбонатно-кальциево-натриево-магниевому или углекислощелочноземельному типу. М. Туркова

21053. **Кремнезем в водах горячих источников.** Уайт, Браннок, Мурата (Silica in hot-spring waters. White Donald E., Brannock W. W., Murata K. J.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 1-2, 27—59 (англ.)

Изложены результаты изучения растворимости кремнезема (I) в водах горячих и некоторых холодных источниках с применением колориметрич. аммонио-молибденового метода. Авторы пришли к выводу, что почти весь I находится в форме истинного р-ра H_4SiO_4. Растворимость I в источнике Стимбот — Спрингс достигает 315 *мг/л* при 90° и 110 *мг/л* при 25°. Растворимость для кислых и щел. р-ров примерно одинаковая. В пересыщ. р-рах при низкой т-ре происходит медленная полимеризация мол. I в коллоидный. Этот процесс ускоряется с увеличением pH, т-ры, степени пересыщенности и присутствия ранее образованного I и других в-в. При выделении I из р-ров с относительной быстротой образуется опал. Опал, образовавшийся при ~140°, нестабилен и медленно переходит в халцедон или кварц. Непосредственное образование кварца из р-ров происходит при относительно высокой т-ре и медленном отложении из слабо пересыщ. р-ров, а халцедона — из более пересыщ. р-ров при большей скорости отложения. Утверждается возможность образования глинистых минералов из горячих источников как результат соединения мономерич. глинозема. Растворимость последнего при низкой т-ре и pH 5—9 не превосходит 1 *мг/л*. В результате большей растворимости и мобильности свободного I в открытой системе горячих источников в условиях тропич. климата может выпадать в осадок свободный глинозем, как боксит. В. Кудряшова

21054. **Радиоактивность горячих источников в центральной части Японии. 5. Содержание торона и радона в горячих источниках префектуры Айти.** Симоката (本邦中部の温泉の放射能. 第5報. 愛知縣の温泉のトロンおよびラドン含量. 下方鑛蔵), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 427—430 (японск.)

Определено содержание Th и Rn, pH и остаток после выпаривания в 25 горячих источниках префектуры Айти. Содержание Th не обнаружено ни в одном из источников, максим. содержание Rn, 28,7 ед. махе, отмечено в одном источнике, в остальных оно < 10 ед. махе, в большинстве источников ~1 ед. махе. Источники с большим pH (9,7—10,1) находятся вблизи друг от друга и вытянуты в северо-западном направлении. Большинство источников имеет pH ~ 6. Т-ра источников низкая, до 20°. Часть 4 см. РЖХим, 1957, 40969. Л. Левин

21055. **Химическое изучение горячих источников Японии. XXX. Содержание бора в горячих источниках Японии.** Нисимура [Chemical investigation of hot springs in Japan. XXX. Boron contents of hot springs of Japan. Nishimura M.], 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 584—588 (японск.)

Рассматривается связь между содержанием B и другими свойствами горячих источников в Японии. Часть 29 см. РЖХим, 1956, 61356. Т. Ионас

21056. **Устойчивость аминокислот в морских осадках.** Эрдман, Марлетт, Хансон (Survival of aminoacids in marine sediments. Erdman J. Gordon, Marlett Everett M., Hanson William E.), Science, 1956, 124, № 3230, 1026 (англ.)

Содержание аминок-т определялось в современных морских осадках и древних олигоцена, возраст последних исчисляется в 30 млн. лет. Колонки морских осадков длиной 120 *см* возраста не более нескольких тысяч лет взяты в районе шельфа Мексиканского залива. Анализы показали, что современные и древние осадки имеют близкие содержания карбонатных и органич. C и N и, напротив, различные конц-ии свободных и связанных аминок-т. Содержание (в %): C карбонатов в современных осадках 0,71, в древних 1,49; C органич. соответственно 0,53; 0,27; N органич. соответственно 0,044; 0,032; аминок-т в (*μмоль/г*) соответственно: 3,0; 0,51. Несмотря на различные конц-ии состав аминок-т в обоих типах осадков почти одинаков, за исключением нескольких видов, отсутствующих в древних осадках. Автор отмечает устойчивость аминок-т в течение длительного периода времени. О. Шишкина

21057. **Химическое исследование океана. LXII, LXIII, LXIV. Химическое исследование осадков шельфа. 15. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектур Вакаяма и Миэ. 16. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектур Тиба, Канагава и Сидзуока. 17. О химическом составе осадков шельфа вдоль морского побережья префектур Мияги, Фукусима, Ибараки.** Уэда (Chemical studies on the ocean. LXII, LXIII, LXIV. Chemical studies of the shallow-water deposits. 15. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coasts of Wakayma and Mie Prefectures. 16. On the chemical constituents of the shallow-water deposites along the sea-coasts of Chiba, Kanagawa and Shizuoka Prefectures. 17. On the chemical constituents of the shallow-water deposits along the sea-coasts of Miyagi, Fukushima and Ibaraki Prefectures. Ueda Shunzō), 日本海洋學會誌 Нихон кайё гаккайси, J. Oceanogr.

Soc. Japan, 1956, 12, № 3, 81—84; 85—88, 89—92 (англ.)

15. Для исследованных 8 проб осадков шельфа вдоль берегов Вакаямы и Миэ характерно высокое содержание SiO_2 (80%) и низкое Fe_2O_3 (< 2%), TiO_2, Al_2O_3, MgO. Содержание K_2O низкое, в среднем 1,17%, примерно то же, что наблюдалось в осадках района Аомори и Ивате (1,18%). Содержание Na_2O в целом тоже низкое 1,09—2,86%. Среднее содержание $Na_2O + R_2O$ только 2,98%.

16. На основании данных анализа 10 проб осадков установлено, что пробы черноватого песка из залива Загами имеют существенно отличный от остальных проб из упомянутых районов хим. состав. Содержание SiO_2 колеблется 56,02—79,08%; наиболее низкое в заливе Загами 56,02—60,63%. Содержание Fe_2O_3 высокое 2,03—8,70% и особенно высокое в заливе (8,08—8,70%). В осадках залива отмечается также наиболее высокое содержание TiO_2, MnO, CaO и MgO соответственно (в %): 0,46—0,89; 0,14—0,20; 6,26—7,61; 3,64—5,53. Содержание K_2O низкое почти во всех пробах, ~ 1%; среднее 0,76%; особенно низкое в осадках залива 0,07—0,17%. Среднее содержание в осадках $Na_2O + K_2O$ только 2,93%.

17. Исследовано и описано 9 проб осадков, из которых 7 состоят из песка, гравия и гальки и 2 из ила. Содержание SiO_2 ниже в илах и илистых песках 58,0—64,85% и выше в желтоватых песках 79,83—79,94%. Содержание Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2 и P_2O_5 соответственно высокое в первых и низкое во вторых. Содержание MnO в большинстве проб < 0,1%. Содержание K_2O во всех пробах низкое, менее 2%, особенно низкое в районах Мияги и Фукусима. Среднее содержание K_2O 1,36%. Кол-во Na_2O колеблется от 0,78 до ~ 2,64%, причем ниже в илах содержание $Na_2O + K_2O$ менее 4% во всех исследованных осадках. О. Шишкина

21058. **Некоторые черты раннего диагенеза осадков северо-западной части Черного моря. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 513—515

Исследование грунтовых р-ров из осадков колонки длиной 4,5 *м*, взятой в Черном море к западу от г. Одессы на глубине 22 *м*, вскрыло черты раннего диагенеза осадков. В грунтовом р-ре по сравнению с придонной водой и с глубиной по колонке понижается общая минерализация, содержание Cl^- и щел. металлов; мало меняется содержание суммы Ca^{2+} и Mg^{2+}; Ca^{2+} возрастает, Mg^{2+} понижается. Сильно уменьшается содержание SO_4^{2-} и увеличивается HCO_3^-, что объясняется сульфатредукцией. Грунтовой р-р относится к Cl — Mg — Na-водам морского типа и характеризуется отношением $(Na + K)/Cl = 0,85 — 0,87$. Присутствие в осадках доломита указывает на выпадение его из р-ра вместе с другими карбонатами. В результате сульфатредукции образуется и пирит, содержание которого — до 45% от состава минералов тяжелой фракции. Полученные данные подтверждают высказанное ранее предположение об образовании доломита в процессе диагенеза при сульфатредукции. О. Шишкина

21059. **Годовые колебания хлорности в верхнем слое [течения] Куросио. Итиэ** (On the annual variation of chlorinities at the upper layer of the Kuroshio. Ichiye Takashi), Oceanogr. Mag., 1956, 7, № 2, 87—93 (англ.)

Годовой цикл хлорности в верхнем слое определяется как эффектом бокового перемешивания, так и адвекцией. Поскольку хлорность является фактором, менее изменчивым, чем т-ра и содержание O_2, исследование годового цикла хлорности дает ключ к пониманию механизма перемешивания вод. О. Шишкина

21060. **Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей. Шишкина О. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 112, № 3, 470—473

Исследование основного солевого состава иловых вод осадков, отобранных по вертикали из 12-*м* колонки, взятой в Тихом океане на глубине 5430 *м*, показало, что в океанских, бедных органич. в-вом осадках темпы метаморфизации иловых вод крайне медленны и, несмотря на некоторые изменения в составе отдельных элементов, нового типа вод в течение многих сотен тысяч лет не образуется. Приведены наиболее характерные показатели изменений иловых вод: щел. резерв, содержание NH_4^+ и отношения SO_4^{2-}/Cl^-, Ca^{2+}/Cl^- и Cl^-/Br^-. Распределение метаморфизованных иловых вод по площади морей и океана в общих чертах определяется распространением осадков, обогащенных органич. в-вом. Последнее определяет направление и интенсивность процесса формирования иловых вод отличного от морской воды хим. состава. Формирование этих вод приурочено к участкам шельфа и окраинным глубоководным впадинам. О. Шишкина

21061. **Некоторые данные по геохимическому исследованию грунтов Каспийского моря. Шойхет П. А., Сахновская Н. Д.,** Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1956, вып. 4, 323—334

Материалом для исследования послужили колонки грунта длиной до 50 *см*. Битуминозность определялась люминесцентно-битуминологич. методом, органич. С — мокрым сжиганием, окислит.-восстановит. потенциал Eh и pH — компенсационным электрометодом, содержание солей в грунтах — методом водных вытяжек. Содержание битума колеблется от $3 \cdot 10^{-4}$ до 3%, в илах на порядок выше, чем в песках и глинах. Среднее содержание органич. С в песках и глинах 0,2—0,3%, в илах несколько выше. Eh колеблется от +28 до +457 *мв*, среднее pH — 8,25. Полученные данные указывают на связь между геохим. показателями и свойствами грунта и процессами, протекающими в грунте. Специфич. влияния нефтяной залежи на геохим. обстановку в придонном слое морского грунта не обнаружено. О. Шишкина

21062. **Минерализация вод, содержащихся в осадках солоноватых бассейнов [Швеция], сопоставленная с содержанием диатомовых и других организмов в этих же осадках. Миккельсен** (The salinity of the water contained in brackish-water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments. Mikkelsen Valdemar M.), Medd. Dansk geol. foren., 1956, 13, № 2, 104—111 (англ.; рез. дат.)

Определено естественная влажность и соленость в образцах илов на глубине 1,2 *м* параллельно подсчету солелюбивых и пресноводных организмов. Сравнение величин минерализации вод в илах с содержанием в них тех или иных организмов показывает, что минерализация поровых вод не соответствует таковой в водах, в которых образовались эти осадки. Теория Кулленберга об установлении (Kullenberg B., Göteborgs Kgl. Vet.-och vitterhetssamhäl. handl., 1952, B6, № 6) палеосолености бассейна по минерализации поровых вод оказалась неприменимой. Ч. Кроль

21063. **Осадки западной части Мексиканского залива. Часть II. Химическое исследование осадков западной части Мексиканского залива. Траск** (The sediments of the western Gulf of Mexico. Part II. Chemical studies of sediments of the western Gulf of Mexico. Trask Parker D.), Papers Phys. Oceanogr. and Meteorol. Massachusetts Inst. Technol. and Woods Hole Oceanogr. Instn, 1953, 12, № 4, 47—120 (англ.)

Ясно выраженная зависимость между содержанием

органич. в-ва в осадках районов шельфа и верхней части континентального склона и структурой осадков показывает, что на осаждение и устойчивость органич. в-ва в значительной степени влияют те же процессы, что и на осаждение неорганич. в-в. Отношение C : N в основном постоянно в осадках континентального шельфа и склона, среднее 8,5%, оно повышается к центру абиссальных глубин до 9,5. В колонке на глубине 10—25 *см* содержание органич. C понижается на ~ 10%, органич. N — на 15—20%, C : N — на 5—10%. $CaCO_3$ повышается с 5% в осадках К шельфа до 30 на глубинах. Хим. состав осадков (в %): SiO_2 36,94—84,34 (выше в песках); Al_2O_3 4,78—16,04 (ниже в песках); Fe_2O_3 4—6 (ниже в песках); MgO 2,34—3,35 (выше в красной глине, ниже в песках); CaO 1,5—2,8; Na_2O 0,8—1,3 (выше в красной глине, ниже в глин. сланцах); K_2O 2,1—2,5; P_2O_5 0,1—0,25; TiO_2 0,5—0,9; MnO 0,06—0,13; Cl 1,33—2,53. Содержание SO_3 относительно низкое 0,39—0,69. Влажность, выраженная отношением веса воды к весу сухой пробы в %, определялась в верху и самом низу колонки. Максим. влажность отмечена в наиболее тонких осадках, имеющих относительно высокое содержание органич. C (2%). Библ. 26 назв. О. Шишкина

21064. Отношение калия к хлорности в морской воде. Джентофт, Робинсон (The potassium-chlorinity ratio of ocean water. Jentoft Ralph E., Robinson Rex J.), J. Marine Res., 1956, 15, № 2, 170—180 (англ.)

Описан метод определения K в морской воде. На основании ряда анализов рассчитано отношение K/хлорность = 0,02023. М. Яншина

21065. Содержание лигнина в морских осадках. Бейдер (The lignin fraction of marine sediments. Bader Richard G.), Deep-Sea Res., 1956, 4, № 1, 15—22 (англ.)

Лигнин, исследованный в 31 пробе поверхностных осадков залива Майн (от 44°05′ до 44°28′ N, от 68° до 68°30′ W) и 26 пробах из двух колонок по вертикали, является крайне изменчивой составной частью органич. в-ва. Колебания содержания лигнина в поверхностных осадках составляют (в % C лигнина) от 0,07 до 2,56; отношение C лигнина к C общ. (C лиг./C общ.×100) соответственно 20,0; 62,1. Таким образом, в морских осадках изменяется как общее содержание C лигнина, так и его отношение к общему содержанию C органич. в-ва. Лигнин устойчив к процессам микробиологич. разложения. Содержание C лигнина с глубиной по колонке меняется очень мало. Конц-ия C в лигнине морских осадков дает представление о палеоэкологии. Отмечена связь между содержанием лигнина и отношениями C/N в силу образования азотсодержащего лигнинного комплекса. Исследование лигнина в морских осадках имеет существенное значение, так как аналогичное исследование в почвах показало, что именно лигнин обеспечивает обменную способность, приписываемую органич. в-ву.

О. Шишкина

21066. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Охотского моря. Бруевич С. В., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 2, 391—394

Подтверждены ранее сделанные выводы об увеличении с глубиной в грунтовых р-рах (ГР) величин щелочности (Alk) и NH_4^+ и отсутствие такого изменения для Si. Для PO_4^{3-} отмечено небольшое увеличение книзу (0,2—0,3 P *мг/л*), что в аэробной обстановке осадков в небольшой степени связано с растворением минер. PO_4^{3-}; в анаэробной обстановке — с отщеплением в процессе гидролиза H_3PO_4 из ее эфиров, входящих в состав фосфорноорганич. соединений. Процессы адсорбции ограничивают накопление PO_4^{3-} в ГР. Накопление биогенных элементов (БЭ) усиливается с увеличением глубин Охотского моря, особо резко выражено в Южной глубоководной впадине, где на глубинах 9 *м* в осадке Alk 49 *мг-экв/л*; NH_4^+ 58 *N мг/л*. Предполагается, что возрастание Alk и NH_4^+ связано с процессом редукции SO_4^{2-} в осадках этих районов. Повышение конц-ии БЭ в области больших глубин отмечалось в Беринговом и Каспийском морях. Большее накопление БЭ в ГР Охотского моря по сравнению с Беринговым указывает на большее содержание в осадках органич. в-ва, а следовательно, и на бо́льшую продуктивность Охотского моря.

О. Шишкина

21067. К определению ионов щелочных металлов в минеральных водах. Коброва (Příspěvek ke stanovení iontů alkalií v minerálních vodách. Kobrová Milena), Fysiatr. věst., 1957, 35, № 4, 232—237 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан новый метод определения щелочей в минер. водах: к пробе воды прибавляют 8%-ный р-р в 96%-ном спирте 8-оксихинона, затем доводят pH р-ра до 9—10, прибавляя 10%-ный NH_4OH по бумажке с универсальным индикатором. Часто помешивают. Если не появилось желтого окрашивания, следует добавить 8-оксихинона. Затем фильтруют через стеклянный фильтр № 4. Фильтрат выпаривают в Pt-чашке на водяной бане, потом удаляют соли аммония прокаливанием при 200°. Осадок смачивают несколькими каплями HCl и растворяют в воде, осадок удаляют фильтрованием, р-р обрабатывают хлоргидратом гидразина, повторяя операции несколько раз. Выпаренный фильтрат в Pt-чашке представляет сумму хлоридов щелочей. М. Яншина

21068. Полевая лаборатория для определения некоторых элементов в водах и в водных вытяжках. Кирегян Э. А., Изв. АН АрмССР, Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 3, 71—77 (рез. арм.)

Разработана полевая лаборатория для определения качеств. Zn, Pb и H_2S и полуколич. pH, MoO_4, Cu, Fe^{2+}, Fe^{3+}, SO_4; напр. определение сульфатов ведется по объему осадка с $BaCl_2$. М. Яншина

21069 К. Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. Т. I. Минералы Рудного Алтая. Элементы, сульфиды, сульфосоли. Вейц Б. И., Покровская И. В., Болгов Г. П. Алма-Ата, АН КазССР, 1957, 344 стр., илл., 36 р. 75 к.

21070 К. Минеральные залежи промышленного значения. Бейтман-Алан. Перевод с англ. (Yacimientos minerales de rendimient económico. Bateman Alan M. Trad. Barcelona, Ed. Omega, 1957, 946 p. 400 ptas), (исп.)

21071 Д. Использование термоэлектродвижущих сил пирита и галенита для суждения о температуре их образования. Горбатов Г. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Всес. н.-и. ин-т минерального сырья, М., 1957

21072 Д. Основные черты геохимии бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Беус А. А. Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР, М., 1957

21073 Д. Порфиры и порфироиды Зыряновского района и их отношение к оруденению. Ким В. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т геол. наук АН КазССР, Алма-Ата, 1957

21074 Д. Минералогия зоны окисления главнейших медно-молибденовых месторождений Армении (Каджаран, Агарак, Дастакерт, Анкаван (Мисхана)). Акопян Н. А. Автореф. дисс. канд. геол.-минера-

лог. н., Ин-т геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии АН СССР, Ин-т геол. наук АН АрмССР, Москва — Ереван, 1957

21075 Д. **Основные геологические закономерности фосфоритных месторождений СССР и их генетическая классификация. Гиммельфарб Б. М.** Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Геол. ин-т АН СССР, М., 1957

21076 Д. **Минералогия и геохимия новообразований из четвертичных отложений Центрально-Русской лесостепи. Добровольский В. В.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Всес. н.-и. ин-т минеральн. сырья, М., 1957

21077 Д. **Условия существования урана в океанической воде. Колядин Л. Б.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Радиевый ин-т АН СССР, Л., 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 21191. Радиоактивность 20556. Структура, состав и св-ва минералов 20429, 20444, 20445, 20479, 20510. Состав и св-ва руд, почв и вод 21148, 21176, 21189, 21191, 21195, 21202, 21207, 21862. Распределение элементов в природных объектах 8225Бх, 8226Бх, 8233Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 8225Бх, 8229Бх, 8231Бх, 8232Бх. Синтез минералов 20506

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

21078. **Задачи аналитической химии в свете решений XX съезда КПСС. Бабко А.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 5—10

21079. **Физико-химический анализ аналитических систем. Тананаев И. В.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 578—586

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21080. **Экстракционные методы разделения элементов. Вдовенко В. М.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 593—599

Обзор. работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21081. **Неорганический микрохимический анализ. Коренман И. М.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 665—667

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21082. **Новый принцип полуколичественного капельного анализа. Поляков М. П., Полякова В. П.**, Бюл. научно-техн. информ. Арм. н.-и. ин-т землед., 1957, № 2, 32—36

Предлагается «глазковый» оценочный метод капельного анализа, основанный на титровании испытуемым р-ром бумаги, пропитанной индикатором и титрующим в-вом. В качестве последнего при определении хлоридов применяют Ag^+, при определении сульфатов — Ba^{2+}. Испытуемый р-р наносят возможно меньшими порциями в центр пятна, причем каждую новую порцию добавляют лишь после того, как в бумагу впиталась предыдущая. Конец титрования устанавливают по изменению окраски индикатора. При определении хлоридов в качестве индикатора применяют K_2CrO_4. Конц-ию в-ва определяют с помощью эмпирич. шкалы по величине пятна растекания. Сравнение со шкалой производят после прекращения растекания влажного пятна. Описаны метод определения Cl^- и применяемая аппаратура. Н. Полянский

21083. К вопросу о **теории бесстружкового растворения сплавов. Тананаева А. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 143—147

На основе теории электрохим. процессов и металлографич. соображений рассмотрен процесс бесстружкового растворения сталей. В случае растворения сплавов с гомог. структурой исследуемый р-р тождественен исходному сплаву. В сплавах с гетерог. структурой анализируется растворившаяся и нерастворившаяся часть (в сталях — железная основа и карбиды). Механизм растворения низко-, средне- и высоколегированных сталей одинаков. Л. Чепелева

21084. **Углекислый натрий в качестве стандартного вещества в титриметрическом анализе. Истербрук** (Sodium carbonate as a volumetric standard. Easterbrook W. C.), Analyst, 1957, 82, № 975, 383—390 (англ.)

Изучено применение чистого Na_2CO_3 (I) в качестве стандартного в-ва в титриметрич. анализе. Разработаны методы получения I из продажных препаратов $NaHCO_3$ (II), Na_2CO_3 (III) и $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ (IV). При нагревании II или IV при $270 \pm 10°$ в течение 2 час. получают продукт, вес которого при дальнейшем нагревании (в продолжение 50 час.) более не изменяется. При комнатной т-ре в обычных условиях прирост веса I (4,5 *г* I, помещенного в открытый серебряный тигель) в течение 4,5 часа составил 0,12%. Содержание I в полученных препаратах определялось титрованием р-ром HCl, титр которой устанавливался весовым способом с помощью $AgNO_3$, приготовленного из Ag высокой чистоты (99,995%). Найдено, что I, полученный из IV, содержит 99,998% Na_2CO_3. I, полученный из II, обладает почти такой же степенью чистоты, в то время как I, приготовленный из III, является менее чистым (99,97%). В связи с высокой степенью чистоты I и достаточной устойчивостью при хранении он рекомендуется в качестве стандартного в-ва в ацидиметрии. А. Немодрук

21085. **Диарилдисульфимиды как вещества для установления титра. Рунге, Берендс, Эрнст** (Diaryl-disulfimide als urtitersubstanzen. Runge F., Behrends J., Ernst A.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 4, 266—270 (нем.)

Дифенилдисульфимид, 3,3′-динитродифенилдисульфимид, 4,4′-диоксидифенилдисульфимид и 4,4′-дихлордифенилдисульфимид являются сильными к-тами, хорошо кристаллизуются без воды, хорошо растворимы и устойчивы в твердом состоянии и в р-рах. Вследствие этого перечисленные дисульфимиды рекомендуются для установления титра р-ров щелочей с метилоранжем и фенолфталеином. Н. Чудинова

21086. **Определение значения pH начала осаждения и произведения растворимости гидроокиси висмута полярографическим методом. Коваленко П. Н.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 531—533

Значения pH начала осаждения $Bi(OH)_3$ (I) определены с использованием полярографич. метода. Р-ры $Bi(NO_3)_3$ (II) полярографировались на визуальном полярографе. Полярографич. максимум подавлялся 0,1%-ным р-ром метилового красного, сила тока измерялась зеркальным гальванометром. pH р-ров II постепенно повышался добавлением р-ра NaOH. В мо-

мент начала осаждения I конц-ия ионов Bi^{3+} начинала уменьшаться, что вызывало резкое снижение высоты диффузионной волны. Найдено, что значение pH начала осаждения I зависит от начальной конц-ии р-ра II (для $1,66 \cdot 10^{-3}$, $0,83 \cdot 10^{-3}$ и $0,33 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л* оно соответственно равно 1,60, 2,1 и 2,6). При pH 4,73—4,80 осаждение I заканчивается независимо от начальной конц-ии р-ров II. Произведение активности I при 12° (вычисленное на основании полученных данных) составляет $3,1 \cdot 10^{-32}$. А. Немодрук

21087. **Термолиз осадков тория. II. Соли органических кислот. Уэндландт** (Thermolysis of thorium precipitates. II. Salts of organic acids. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 295—299 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучено термич. разложение осадков, образуемых Th(4+) с *n*-метоксибензойной, янтарной, *о*-хлорбензойной, адипиновой, *dl*-камфорной, *м*-йодбензойной, α-нафтилуксусной, *о*-метилбензойной, 4-окси-3-метоксибензойной и *n*-аминобензойной к-тами. При скорости нагревания 4,5° в 1 мин. начало уменьшения веса перечисленных осадков (в упомянутом порядке) имеет место соответственно при 255, 55, 100, 85, 50, 300, 280, 185, 310 и 75°. Полное превращение в ThO_2 достигается при 475, 600, 505, 450, 475, 540, 530, 440, 385 и 465°. Состав осадков соответствует ф-лам: $Th(CH_3OC_6H_4COO)_4$, $Th(OH)_2[OOC(CH_2)_2COOH]_2$, $Th(OH)_2(ClC_6H_4COO)_2$, $Th(OH)_3[OOC(CH_2)_4COOH]$, $Th[C_8H_{14}(COO)_2]_2$, $Th(JC_6H_4COO)_4$, $Th(C_{10}H_7CH_2COO)_4$, $Th(CH_3C_6H_4COO)_4$, $Th[CH_3O(OH)C_6H_3COO]_4$ и $Th(OH)_3(NH_2C_6H_4COO)$. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 888.

А. Немодрук

21088. **Титрования с непрерывным и полунепрерывным отбором проб. Саид** (Continuous and semicontinuous sampling titrations. Said A. S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1435—1439 (англ.)

Выведены ур-ния, позволяющие с успехом осуществлять титрования в таких случаях, когда конечная точка не резка, когда скорость р-ции не достаточно велика или когда титруемые исследуемые р-ры (ИР) уже находятся вблизи точки эквивалентности. Ур-ния имеют различный вид в зависимости от того, применяется ли непрерывный метод отбора проб для титрования во время одновременно и непрерывно ведущего титрования основного объема ИР или прерывный метод, когда пробы для титрования отбираются в виде конечных объемов ИР после добавления очередной порции титрующего р-ра к основному объему ИР. Индикация может производиться любым из подходящих методов, напр., по изменению интенсивности окраски цветного индикатора, pH, электропроводности, э. д. с. и т. д. Метод пояснен на двух примерах с применением полунепрерывного метода отбора проб: на примере титрования комплексоном почти дотитрованного р-ра ионов Ca^{2+} с индикатором эриохром черный Т, дающим нерезкую конечную точку, со спектрофотометрич. индикацией и на примере определения зависимости между pH и составом боратного буферного р-ра с индикацией по изменению pH.

А. Горюнов

21089. **Органические реагенты. Кузнецов В. И.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 606—617

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе.

А. Бусев

21090. **Реакции осаждения при помощи 2,3- и 3,4-диметилфениларсиновых кислот. Пич** (Fällungsreaktionen mit 2,3- und 3,4-dimethylphenylarsinsäure. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 705—713 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны р-ции и указано pH начала осаждения ряда ионов металлов при помощи 2,3- и 3,4-диметилфениларсиновых к-т. Разработан синтез названных реагентов. Эти изомеры отличаются как осадители друг от друга и от α- и β-нафтиларсиновых к-т. Н. К.

21091. **Аналитическое применение пентацианоферратных комплексов. Херингтон** (Analytical uses of pentacyanoferrate complexes. Herington E. F. G.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 439-440 (англ.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Зеленцов

21092. **Технический анализ. Эрдеи** (Analysis for industry. Erdey Laszlo), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 459—461; № 392, 523—525; № 393, 575—576 (англ.)

Обзор применения некоторых хемилюминесцентных индикаторов (люцигенин, люминол, лофин, силоксен) в аналитич. химии. А. Бусев

21093. **Термическое разложение внутрикомплексных соединений 2-метил-8-хинолина (8-оксихинальдина) со скандием, торием, шестивалентным ураном и редкоземельными элементами. Уэндландт** (The thermal decomposition of the 2-methyl-8-quinolinol (8-hydroxyquinaldine) chelates of scandium, thorium, uranium (VI) and the rare earth elements. Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 274—279 (англ.; рез. нем., франц.)

Сублимация самого 2-метил-8-хинолина (I) начинается при 90° (680 *мм* рт. ст.), протекает без разложения и полностью заканчивается при 200°. Поэтому в ряде случаев нет необходимости при сушке осадков внутрикомплексных соединений (ВКС) с I ограничиваться, как это часто рекомендуется, т-рой 130—140°. Th, Y и РЗЭ образуют нормальные ВКС с I, Sc и U(6+) — с одной сольватной молекулой I. Т-ры начала разложения ВКС Th, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm и Gd с I равны 185, 65, 65, 100, 75, 60, 50 и 65°. Т-ры окончания разложения 435, 565, 645, 380, 560, 645, 605 и 635° соответственно. Потеря сольватной молекулы I у ВКС Sc и U(6+) с I начинается при 70 и 55° и заканчивается при 225 и 258° соответственно. При 225—340° и 258—290° соответственно ВКС Sc и U(6+) термически устойчивы. Полное разложение их заканчивается при 660 и 480° соответственно. В результате термич. разложения перечисленных ВКС с I во всех случаях образуются соответствующие окислы. А. Горюнов

21094. **Соединения циркония с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Гетерометрическое исследование. Бобтельский, Рафаилов** (The zirconium compounds of ethylenediaminetetraacetate. A heterometric study. Bobtelsky M., Rafailoff R.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 308—313 (англ.; рез. нем., франц.)

Методом гетерометрич. титрования (ГТ) изучены состав и свойства комплексов Zr с этилендиаминтетрауксусной к-той (I), образующихся в р-рах при pH 1—7. При ГТ $ZrO(NO_3)_2$ (II) р-рами I при pH 5—7 образуется труднорастворимое комплексное соединение (КС) состава Zr_6 I, которое при дальнейшем прибавлении I переходит в менее растворимое КС Zr_3 I. Это последнее КС больше не изменяется от увеличения кол-ва добавленного р-ра I. При pH 2—3 сначала образуется КС Zr_3 I, которое при дальнейшем прибавлении р-ра I переходит в Zr_2I и, наконец, в Zr_3I. При ГТ р-ров I р-рами II при pH ~1 образуется растворимое КС ZrI. Увеличение кол-ва II приводит к образованию труднорастворимого КС Zr_3I и далее еще менее растворимого Zr_4I. При pH ~3 сразу образуется Zr_3I, при pH ~5 сначала образуется Zr_2I, переходящий при дальнейшем прибавлении р-ра II в Zr_4I. При pH ~ 7 образуется только Zr_4I. Чувствительность ГТ при pH 5—7 в 2 раза выше, чем pH 1—3, однако при ГТ при pH 1—3 отсутствует мешающее влияние прочих элементов (Cu, Ni, Pb). Изменение соотношения Zr и I в реакционной смеси и изменение pH легко вызывают соответствующие измене-

ния состава образовавшегося КС. В водн. р-рах II при pH 1—7 Zr взаимодействует в виде димерного иона $(ZrO)_2^{6+}$. А. Немодрук

21095. **Рутин как реактив в неорганическом анализе.** I. **Сарваш, Ярабин, Деде** (A rutin mint szervetlen-analitikai reagens. I. (Előzetes közlemeny). Szarvas Pál, Jarabin Zoltán, Dede László), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4-5, 151—152 (венг.; рез. нем.)

В качестве реактива для качеств., а иногда и колич. определения многих ионов предложен рутинкварцетин-3-рутинозид, образующий с ионами ряда металлов окрашенные соединения. Небольшие кол-ва Fe^{2+} дают с реактивом в щел. среде красно-коричневую окраску. Fe^{3+} в присутствии персульфата дает в кислых р-рах коричневато-зеленую окраску. U(6+) и Ti(4+) при pH 6—8, а также V(5+) в фосфорнокислых р-рах дают в присутствии реактива оранжево-красную окраску. При подходящих условиях в присутствии Mn появляется красно-коричневая окраска. Чувствительность р-ций варьирует от 0,3 до 200 γ ионов металлов в 1 *мл* р-ра. Регулировкой pH, последовательностью добавления реактивов и применением комплексообразующих в-в достигается повышение специфичности р-ций. Н. Полянский

21096. **Определение констант устойчивости комплексов Tl+ с этилендиаминтетрауксусной и нитрилоуксусной кислотами. Баутен, Вербек, Экхаут** (Détermination des constantes de stabilité des complexes de Tl+ avec l'acide éthylènediaminotétracétique (EDFA) et avec l'acide nitrilotriacétique (NTA). Bouten J., Verbeek F., Eeckhaut J.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 339—347 (франц.; рез. нем., англ.)

Полярографическим методом определена область устойчивости комплексов Tl+ с этилендиаминтетрауксусной (I) и нитрилотриуксусной (II) к-тами. В присутствие 100-кратного избытка I или II образование комплексов начинается при pH 6 и заканчивается для I практически уже при pH 7, а для II — лишь при pH 9. В обоих случаях образуются анионные комплексы с соотношением компонентов 1 : 1 состава $[TlA]^{3-}$ и $[TlB]^{2-}$, где A и B остатки I и II соответственно. Константы устойчивости комплексов вычислялись из данных о смещении полярографич. полуволн и найдены равными: $K_{CI} = 10^{-5,81 \pm 0,05}$ при 25° и $\mu = 1,0$ для области pH 7—10,5 и $K_{CII} = 10^{-3,44 \pm 0,03}$ при 25° и $\mu = 1,4$ для области pH 9—10,5. Катодное восстановление Tl(1+) на капельном Hg-электроде обратимо как в отношении связанного в комплекс металла, так и в отношении свободных ионов Tl+. А. Горюнов

21097. **Новый кислотно-щелочной индикатор. Сен, Берг, Уэст** (A new acid-base indicator. Sen Buddhadev, Berg Eugene W. West Philip W.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 4, 355—359 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследование спектра поглощения систем Fe^{3+} — 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислота в зависимости от pH р-ра показало, что изменение окраски происходит обратимо и воспроизводимо. При pH 1,8 и 9 р-ры бесцветны; наиболее резкое изменение окраски происходит в интервалах pH 1—2 (бесцветная — бледно-зеленая), 4—6 (темно-зеленая — светло-фиолетовая), 6—8 (светло-фиолетовая — бесцветная), 8—10 (бесцветная — светло-оранжевая), что позволяет использовать эту систему в качестве универсального индикатора в широком интервале pH. Индикатор рекомендуется также для титрования сильных к-т сильными и слабыми основаниями (pH 6—8 и 4—6) вместо метилового, оранжевого и фенолфталеина. Н. Чудинова

21098. **Электрохимические методы аналитической химии. Козловский М. Т.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 623—628

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21099. **Осциллографическая полярография. Гейровский** (Die oscillographische Polarographie. Heyrovský J.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, 58, № 7-8, 94—99 (нем.)

Излагаются основы осциллографич. полярографии и указаны некоторые ее применения. Н. Полянский

21100. **Полярографический волновой анализ. Манро** (Polarographic wave analysis. Munro D. C.), Nature, 1957, 180, № 4585, 540—541 (англ.)

Описывается новый вид полярографич. анализа для определения числа электронов n, участвующих в р-циях восстановления на ртутном капельном электроде. При обратимой р-ции на поверхности электрода форма полярографич. волны восстановления описывается ур-нием Гейровского—Ильковича: $E = E_{1/2} - RT/nF \cdot \ln I/(I_d - I)$, где $E_{1/2}$ — потенциал полуволны в *b*, I ток в любой точке волны и I_a — окончательный диффузионный ток. Такие волны анализируются графически в координатах $\lg I/(I_d - I) - E$ и n определяется по наклону прямолинейного участка получающейся кривой. Точность определения ограничивается такими факторами, как колебания в размерах капли, различие в коэф. диффузии продуктов восстановления и окисления и малой скоростью р-ции на поверхности электрода. Большая часть участка возрастания тока у нормальной полярографич. волны точно описывается тангенсом угла в точке полуволны ($tg_{1/2}$). Ур-ние $tg_{1/2}$ легче всего составляется через параметр тока i, который является разностью между током в любой точке волны и в точке полуволны и представляет собой долю от половины окончательного диффузионного тока. $i = (I - 0.5 I_d)/0,5 I_d$, так что $I(I_d - I) = (I + i)/(I - i)$. В начале волны $i = -1$, в точке полуволны $i = 0$, в конце волны $i = +1$. Логарифмич. член в ур-нии Гейровского—Ильковича можно представить в виде ряда $\ln (I + i)/(I - i) = 2(i + i^3/3 + i^5/5 + i^7/7 + \ldots)$. В точке полуволны, где $i = 0$, $tg_{1/2}$ описывается ур-нием $E = E_{1/2} - 2iRT/nF$. Между началом волны ($I = 0$, $i = -1$) и ее концом ($I = I_d$, $i = +1$) прирост потенциала ΔE, определяемый этим $tg_{1/2}$, равен $-4RT/nF$: при 18° $\Delta E = -1,003/n$ вольт. Таким образом, n обратно пропорционально ΔE. Наилучшим методом определения n для какой-нибудь восстановительной р-ции является метод сравнения величины ΔE для этой р-ции с величиной ΔE для р-ции, для которой n известно. Такой метод до некоторой степени компенсирует ошибки, связанные с определением $tg_{1/2}$. Пригодность этого метода проиллюстрирована на примере определения n для р-ций восстановления ионов Tl^+, Pb^{2+} и Bi^{3+} в $4 \cdot 10^{-3}$ *M* р-рах этих ионов в 1 *M* винной к-те. Принимая для Tl^+ $n=1$ для Pb^{2+} и Bi^{3+} получаются значения n, равные 1,8 и 2,8 соответственно. А. Горюнов

21101. **Потенциометрическое кислотно-основное титрование в ледяной уксусной кислоте. Брукенстейн** (Potentiometric acid-base titrations in glacial acetic acid. Bruckenstein Stanley), Res. Chem. Progr., 1957, 18, № 3, 162—178 (англ.)

Излагаются основы метода. А. Бусев

21102. **Вольтамперометрическое поведение пар железо (II) — железо (III) и церий (III) — церий (IV) в потенциометрических титрованиях при постоянном токе и в амперометрических титрованиях с двумя индикаторными электродами. Кольтгофф, Найтингейл** (Voltammetric behavior of the iron

(II) — (III) and cerium (III) — (IV) couples in potentiometric titrations at constant current and amperometric titrations with two indicator electrodes. Kolthoff I. M., Nightingale E. R., Jr), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 329—338 (англ.; рез. нем., франц.)

Кривые сила тока — потенциал ($I - V$) снимались с помощью самопишущего полярографа Саржента, модель XXI, при скорости перемещения ленты в 25 *мм/мин* и при скорости изменения потенциала в 0,074 и 0,148 *в/мин*. Приложение постоянной э. д. с. к электродам в амперометрич. титрованиях (АТ) и поддержание постоянства силы тока (I) при потенциометрич. титрованиях (ПТ) осуществлялось с помощью ручного полярографа. Чувствительность электродов для р-ции окисления $Fe(2+)$ составляла 220 *μа/ммоль/л*, для р-ции восстановления $Ce(4+)$ — 160 *μа/ммоль/л*. Пары $Fe(2+) - Fe(3+)$ и $Ce(3+) - Ce(4+)$ на вращающемся индикаторном Pt-электроде (ВИЭ) необратимы при протекании тока через систему и ход кривых $I - V$ значительно отличается от предсказываемого на основе обратимости. Ход кривых ПТ при постоянной I с одним или двумя ВИЭ, предсказанный на основании хода кривых $I - V$, близок к ходу эксперим. кривых. Степень необратимости пары $Fe(2+) - Fe(3+)$ сильно зависит от предварительной обработки электродов. Так, кривые $I - V$, снятые для этой пары с ВИЭ, покрытым мономолекулярным слоем окиси Pt, приближаются к кривым для вполне обратимой системы, кривые же, снятые с очищенным ВИЭ, весьма далеки от этого. Эксперим. и вычисленные кривые АТ с двумя ВИЭ близки между собою, но ход их зависит от характера среды и от величины приложенной э. д. с. А. Горюнов

21103. К методике высокочастотного титрования с горшкообразной ячейкой. Опыты на приборе с частотой 415 *Мгц*. Хубер, Крузе (Zur Arbeitsweise von Hochfrequenztitrimetern mit Topfzellen. Versuche an einem Gerät für 415 MHz. Huber R., Cruse K.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 5-6, 273—285 (нем.)

Показано, что чувствительность (Ч) высокочастотного титрования (ВТ) зависит от конц-ии титруемого р-ра. Оптимальная Ч при ВТ на приборах с частотой в пределах 1—30 *Мгц* наблюдается при конц-иях от 10^{-3} н. до 10^{-2} н. С увеличением частоты оптим. Ч сдвигается в сторону больших конц-ий. Установлено, что размеры и форма ячейки для ВТ также влияют на величину конц-ии, изменение которой прибор отражает с максим. Ч. Для ВТ более высоких конц-ий (10^{-2} — 0,5 н.) в условиях оптимальной Ч предложена схема установки с частотой колебаний 415 *Мгц*. Ячейка для титрования представляет собой стакан с металлич. горшкообразной подставкой (ГП), состоящей из двух частей — нижней цилиндрич. части с Cu-стержнем в центре и навинчивающейся на нее верхней части, в отверстии которой находится стакан, удерживающийся в нем при помощи кольцевого выступа. Вращением верхней части ГП изменяют расстояние между дном стакана для титрования и концом Cu-стержня и таким способом настраивают прибор для титрования р-ров с различной конц-ией в условиях максим. Ч. На примерах водн. р-ров HCl различной конц-ии показано, что уменьшение расстояния между дном стаканчика с р-ром и Cu-стержнем максим. Ч. сдвигается в сторону бо́льших конц-ий. А. Немодрук

21104. Очистка молочной кислоты для хроматографических целей. Преображенский Б. К., Лилова О. М., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1071

К определенному кол-ву технич. молочной к-ты (I) прибавляют рассчитанное кол-во ZnO (~200 *г/л* I) в виде замешанной на воде тестообразной массы до полной нейтр-ции I, о чем судят по прекращению выделения CO_2 после прибавления капли реакционной смеси к р-ру Na_2CO_3. Выждав некоторое время, лактат цинка отфильтровывают под отсосом, отмывают водой от органич. примесей и разлагают прибавлением (с некоторым недостатком) рассчитанного кол-ва конц. H_2SO_4. К полученной тестообразной массе, содержащей свободную I, $ZnSO_4$ и немного H_2O, прибавляют 2 или 3 раза равные или несколько большие объемы диэтилового эфира и экстрагируют I при перемешивании воздухом. Для окончательной очистки I от следов Zn и H_2SO_4 ее перегоняют в присутствии небольшого кол-ва $Ba(OH)_2$ (для связывания H_2SO_4) под вакуумом (при 122° и давл. 14 *мм* рт. ст.) создаваемым водоструйным насосом. Перегонку прекращают, как только т-ра перегоняющегося пара несколько снизится. Полученная чистая I пригодна для хроматографич. целей. А. Горюнов

21105. Фотометрические методы анализа. Пешкова В. М., Антипова-Каратаева И. И., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 629—636

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21106. Принципы абсорбциометрической йодометрии. Эрбо, Сигалла (Principes de l'iodimétrie absorptiométrique. Herbo C., Sigalla J.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 2, 199—207 (франц.; рез. нем., англ.)

С целью распространения метода абсорбциометрич. йодометрии на область малых конц-ий исследованы спектры поглощения р-ров J_2 и комплексных ионов (КИ) J_3^-, J_2Br^- и J_2Cl^-, заново определены константы равновесия J_2 с перечисленными КИ и HJO. Новые величины имеют при 25° и $\mu = 0,01$ следующие значения соответственно: $K_1 = 1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 15 \pm 2$, $K_3 = 1,5 \pm 0,2$ и $K_4 = 4,5 \pm 1 \cdot 10^{-13}$. Установлено, что определение окислителей и восстановителей по кол-ву или образовавшегося или разрушившегося J_3^- методом абсорбционной йодометрии возможно при двух условиях: 1) весь J находится в форме КИ J_3^-, 2) кол-во J_2, образующегося за счет паразитной р-ции автоокисления J^- кислородом воздуха за время, требующееся для проведения анализа, не превышает абс. ошибки метода. Вычисление, основанное на знании констант равновесия упомянутых р-ций, показывает, что 1-е условие выполняется на 99%, когда выдерживаются 3 следующие неравенства: $[H^+][J^-]^2 \geqslant (4,5 \cdot 10^{-13} + [H^+][J^-])$; $[J^-] \geqslant 2,1[Br^-]$ и $[J^-] \geqslant 0,21[Cl^-]$ (при $[H^+] > 10^{-9}$, когда 1-м слагаемым 2-го члена 1-го неравенства можно пренебречь, условия упрощаются: $[J^-] \geqslant 1,4 \cdot 10^{-1}$). Вычисление, основанное на использовании ур-ния кинетики, показывает, что если определение производится в темноте и в отсутствие катализатора (ионов Cu^{2+}), то 2-е условие выполняется тогда, когда $[J^-] = 0,14$, $[H^+] = 0,1$ и время определения $\leqslant$ 14 мин. (в присутствии ионов Cu^{2+} $[H^+]$ следует уменьшать). Чувствительность метода равна $2 \cdot 10^{-7}$ *г-экв/л* окислителя или восстановителя при условии измерения светопоглощения в 5-*см* кювете. А. Горюнов

21107. Спектральный анализ. Райский С. М., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 618—622

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21108. Краткий очерк развития эмиссионного спектрального анализа в СССР. Корицкий В. Г., Налимов В. В., Недлер В. В., Райский С. М., Русанов А. К., Филимонов Л. Н., Успехи физ. наук, 1957, 63, № 2, 435—454

Обзор. Библ. 75 назв. А. Бусев

21109. Статистическое исследование однородности спектральных эталонов на цинковой основе. Франк,

Даллеманд, Фрай (A statistical study on the homogeneity of zinc-base spectrographic standards. Frank Robert C., Dallemand James E., Fry David L.), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 4, 323—331 (англ.)

Изучена однородность распределения Mg, Pb, Sn, Cd, Fe, Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Al в литых эталонах для спектрального анализа цинковых сплавов. Каждый эталон в кол-ве 100 штук отливали в форме болванок квадратного сечения со стороной 43 *мм* и длиной 100 *см*. Для проведения спектрального анализа каждую болванку разрезали на сегменты толщиной ~ 13 *мм*. Линейная неоднородность по длине бруска изучена сравнением результатов анализа пяти сегментов, взятых от начала, середины и конца всех болванок. Поперечную неоднородность эталонов определяли спектральным анализом в одиннадцати различных точках, расположенных по лобовой поверхности каждого сегмента. Дополнительно исследовано влияние продолжительности изготовления партии эталона на однородность его состава. Подсчет среднего квадратич. отклонения производился обычными методами. Измерения считались одинаковыми, если среднее квадратичное отклонение $\leqslant 5\%$. Установлены особенности в распределении примесей в отлитых эталонах. Даны рекомендации по улучшению однородности литых образцов. Работа проводилась на квантометре фирмы ARL при возбуждении спектров в низковольтной и высоковольтной искрах. При расчетах использовалась счетно-решающая машина. Л. Капорский

21110. **Общий метод спектрального анализа с внутренним стандартом. Фриск** (Internally standardized general spectrographic method. Frisque A. J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1277—1279 (англ.)

Описан метод спектрального анализа любых материалов с единым набором эталонов. В основе метода лежит разбавление анализируемого образца смесью GeO_2 и графита, взятых в отношении 1 : 3. Внутренним стандартом служит Ge, имеющий средние значения упругости паров и потенциалов возбуждения. Смешение в-в производят зубоврачебным смесителем в пластмассовой посуде. Порошки добавляемых в эталон в-в перед смешением просеивают через сито в 325 меш. Эталон с малым содержанием определяемых элементов готовят последовательным разбавлением старших эталонов. Для анализа 5 *мг* пробы смешивают со 100—150 *мг* смеси GeO_2 и графита. Спектры возбуждают в искровом режиме от генератора Multisource (300 *в*, 14 *а*, 60 *μф*, 480 *μгн*) и фотографируют на большом призменном спектрографе с дисперсией 5 A/*мм* в области 3200 A. Приведены аналитич. линии для 22 элементов и абс. чувствительность обнаружения в γ. Ошибка определения ряда элементов в различных материалах (латунь, нержавеющая сталь, огнеупоры и др.) не превышает 25%. Б. Львов

21111. **Комптоновское рассеяние в рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Брукс, Беркс** (Compton scattering interference in fluorescent X-ray spectroscopy. Brooks E. J., Briks L. S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1556 (англ.)

Комптоновское рассеяние (КР) первичной рентгеновской радиации, наблюдаемое для легких элементов, иногда может быть достаточно интенсивным, чтобы заметно налагаться на спектр рентгеновской флуоресценции анализируемого образца. Для флуоресцентного рентгеновского излучения КР обычно очень незначительно и поэтому наложения практически незаметны. Описан случай КР первичного рентгеновского излучения образцов люцита при использовании в качестве источника рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом. На спектрограмме вблизи линий WL_{α_1}; WL_{β_1} и CuK_{α} в длинноволновую сторону наблюдаются широкие полосы КР, которые могут налагаться, напр. на линии TaL_{α_1}; TaL_{β_1} и HfL_{α_1} соответственно. Б. Львов

21112. **Применение поглощения катодных и рентгеновских лучей к качественному и количественному анализу. Ямагути** (Verwendung des Absorptionseffektes der Elektronen- und Röntgenstrahlen zur qualitätiven und quantitativen Analyse. Yamaguchi Sh.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 2, 109—111 (нем.)

Кристаллиты, состоящие из тяжелых атомов, поглощают мягкие катодные и рентгеновские лучи и пропускакт жесткие. Показана дифракционная картина, полученная от смеси порошков ThO_2 и Fe_2O_3. Измерения параметров колец при поглощении катодных лучей различной жесткости (0,0274 и 0,0479 A) позволяют установить колич. содержание компонентов при наличии снимков с эталонных смесей. Представлена также микроскопич. картина кристаллов той же смеси, наблюдаемая в рентгеновский микроскоп. Кристаллы ThO_2 — темные, Fe_2O_3 — почти прозрачные. Колич. учет тех и других кристаллов дает состав смеси. Т. Гуревич

21113. **Применение инфракрасной спектроскопии в Канко. Уолберт** (Use of infrared spectrophotometry at Canco. Wolbert H. J.), Perkin — Elmer Instrum. News Sci. and Ind., 1957, **8**, № 4, 1, 6—7 (англ.)

Американская консервная компания широко использует методы ИК-спектроскопии для идентификации органич. слоев, покрывающих стенки металлич. тары. По ИК-спектрам поглощения определяется состав слоев и качество их изготовления. Если необходимо исследовать слой без отделения его от металла, применяют спектры отражения. По интерференционной картине определяют толщину органич. слоя. Измерения производят на спектрометре Перкин — Эльмер, модель 21. В. Истомина

21114. **Пламенный спектральный анализ. 1. Гото, Икэда** (炎光分光分析法. I. 後藤秀弘, 池田重良), 日本金属學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, **21**, № 1, A7—A13 (японск.)

Обзор. А. Сарахов

21115. **Пламенная фотометрия. Беваккуа** (Fotometria di fiamma. Primi principi generali. Bevacqua R. B.), Ingegneria chim., 1957, **6**, № 4, 11—13 (итал.)

Излагаются основы метода. А. Бусев

21116. **Применение масс-спектрометра в химической промышленности. Росс** (Mass spectrometer applications in the chemical industry. Ross G. N.), Metropol.-Vickers Gaz., 1957, **28**, № 459, 232—239 (англ.)

Обзор. Библ. 26 назв. А. Бусев

21117. **Применение радиоактивных изотопов в аналитической химии. Алимарин И. П., Руднев Н. А.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 5, 587—592

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21118. **Радиохимический анализ. Монье** (Analyse radiochimique. Monnier Denys), Inds atom., 1957, № 9-10, 59—64 (франц.)

Изложение основ радиохим. методов анализа. А. Бусев

21119. **Радиометрические методы. Баранов В. И.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 5, 600—605

Обзор работ, выполненных в Советском Союзе. А. Бусев

21120. **Графики поперечных сечений активации нейтронами. Мейнк, Маддок** (Neutron activation cross-section graphs. Meinke W. Wayne, Maddock R. S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1171—1174 (англ.)

Построены графики зависимости поперечных сечений активации медленными нейтронами от периодов полураспада образующихся дочерних ядер. Один из графиков относится к изотопам, встречающимся в природе, другой — к искусственно радиоактивным изотопам. Графики позволяют определить чувствительность радиоактивационного анализа для различных элементов, выход радиоактивных изотопов при облучении нейтронами, а также активность одного изотопа по отношению к активности другого в конкретных условиях облучения. Р-ции с очень малыми поперечными сечениями или большими периодами полураспада сопоставлены в особых таблицах. Точность определения поперечных сечений для большинства изотопов составляет 10—40%.

Н. Полянский

21121. **Приготовление образцов для α-счета путем прямого выпаривания органических растворителей.** Так (The preparation of samples for α-counting by the direct evaporation of organic solutions. Tuck D. G.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 3, 271—274 (англ.; рез. франц., нем.)

Образец α-излучающего в-ва, растворенного в подходящем органич. р-рителе, помещают с помощью пипетки в виде одной или нескольких последовательных капель объемом по 50 *μл* каждая в центр хорошо отполированного (с одной стороны) диска из нержавеющей стали диам. 25 *мм*, установленного строго горизонтально на верхнем торце полого алюминиевого цилиндра. Цилиндр нагревают с помощью намотанной на него электрич. печи до т-ры, обеспечивающей необходимый градиент ее в металлич. диске от периферии к центру, при котором происходит спокойное, без вскипания, испарение р-рителя. Так как последнее происходит по окружности капли, то в высохшем образце радиоактивное в-во располагается в виде кольца довольно хорошо воспроизводимых формы и размеров. Для приготовления для α-счета Pu-образцов были испытаны 3 органич. р-рителя: бензол (I), дибутилкарбитол (II) и р-р три-*н*-бутилфосфата (III) в неимеющем запаха керосине. Все они дали хорошие результаты. 50 *μл* каждого из них высыхали за несколько минут. По испарении р-рителя для закрепления Pu в металле диски дополнительно нагревают до т-ры темно-красного каления. Воспроизводимость скорости счета для образцов, приготовленных на основе II, составляет 11%, на основе III 15,7%. Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с ранее описанными в литературе.

А. Горюнов

21122. **Экспериментальные криоскопические методы определения чистоты, употребляемые в химической исследовательской лаборатории в Теддингтоне.** Хандли (Experimental methods for the determination of purity by cryoscopy in current use at the chemical research laboratory, Teddington. Handley R.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 115—124 (англ.; рез. нем., франц.)

Описаны приборы, применяемые в хим. исследовательской лаборатории в Теддингтоне для определения точки плавления и затвердевания и дифференциального термич. анализа, и показано, что при помощи этих приборов можно получить кривые, пригодные, в частности, для определения ≥0,002 мол.% примеси в бензоле. Методом дифференциального термич. анализа, имея образцы сравнения с определенной степенью чистоты, удается определить степень чистоты ряда проб.

Т. Леви

21123. **Некоторые вопросы, касающиеся выбора способа определения чистоты криоскопическим методом.** Херингтон (Some considerations governing the choice of method for purity determinations by cryoscopy. Herington E. F. G.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 15—22 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения конц-ии примесей, растворимых в жидкой, но нерастворимых в твердой фазе основного компонента смеси, применяют динамич. вариант криоскопич. метода. Величину конц-ии можно определить по форме кривых затвердевания (КЗ) или кривых плавления (КП). Ввиду динамич. характера метода постоянная т-ра, достигаемая после полной кристаллизации чистого в-ва, не равна его истинной т-ре плавления. Чтобы разность между этой постоянной т-рой и положением термодинамич. равновесия была возможно меньшей, необходимо создать условия для одновременного роста (или плавления) многих кристаллов. Это достигается энергичным перемешиванием системы и хорошим контактом жидкой и твердой фазы с проводящей поверхностью. Определение процентного содержания примеси может быть выполнено по КЗ, если тепло отводится от системы с постоянной скоростью, т. е. молярная доля кристаллизующегося в-ва линейно увеличивается во времени. Для анализа КЗ используется ранее описанный метод (Schwab F. W., Wichers E. Temperature — its measurement and control in science and industry. New York, 1941, 256). По форме КЗ можно установить присутствие в-в, делающих применение динамич. метода невозможным. К их числу относятся в-ва, для которых температурное равновесие устанавливается медленно. На скорость установления равновесия между твердой и жидкой фазой при определении чистоты методом КЗ влияют вязкость среды при т-ре плавления и механич. факторы. В ряде случаев, для которых метод КЗ непригоден, может быть использован метод КП. Однако к системам с очень медленно устанавливающимся равновесием динамич. методы неприменимы. Для определения сравнительной чистоты в-в предложен простой, быстрый и точный дифференциальный метод.

Н. Полянский

21124. **Бромацидиметрический метод.** X. Розенталер (Bromazidimetrische Verfahren. X. Rosenthaler L.), Pharmac. acta helv., 1957, 32, № 7, 292—296 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Разработан бромацидиметрич. метод определения $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ (I), $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ (II), ронгалита $NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$ (III), аллилтиомочевины (IV), *n*-оксибензойной (V) и тиосалициловой (VI) к-т. I, II, III, IV, V и VI реагируют с Br_2 с образованием соответственно 20, 8, 5, 10, 4 и 8 *экв* к-ты. Избыток Br_2 удаляют аэрацией (А) или ферроцианидным методом (ФМ). I титруют 0,1 н. NaOH с метиловым красным (VII) или фенолфталеином (VIII), II с VII; III с VIII; IV так же, как $CS(NH_2)_2$ (часть IX, РЖХим, 1956, 10035); V и VI с VIII. Избыток Br_2 в I, V и VI удаляют А и ФМ, в II — А, в III — ФМ. Определение II дает завышенные результаты. VI трудно растворяется в воде; VI нагревают с 0,1 н. NaOH и водой до растворения, а после охлаждения прибавляют эквивалентное кол-во 0,1 н. к-ты и небольшой избыток Br.

С. Кобрин

21125. **Анализ газов и паров, основанный на отрицательном оптико-акустическом явлении.** Вейнгеров М. Л., Сивков А. А., Малых Э. В., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 6, 823—825

Описан метод оптико-акустич. анализа газов, основанный на модуляции вращающимся диском с отверстиями процесса передачи тепла посредством лучеиспускания от исследуемого газа к холодильнику. Работающий на этом принципе прибор позволяет обнаружить CO_2 в воздухе, содержащуюся в кол-ве ~0,5%. Описанный метод может быть применен для анализа газов с помощью длинноволновых полос (до 50 μ), а также анализа во взрывоопасных условиях.

когда исключается применение накаленных источников излучения. Л. Абрамович

21126. **Поправки при определении газов с помощью интерферометра. Сато, Акэхата** (流動ガスの分析を干渉計で行うときの補正. 佐藤一雄, 明畠高司), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 8, 513—515 (японск.)

21127. **Улучшение акваметрии по Фишеру. Ху И-ли** (費休定水法的改進. 胡依理), 化學世界 Хуасюэ шицзе, 1957, № 9, 428—430 (кит.)

21128 К. **Справочник по аналитической химии.** Ред. **Фрезениус, Яндер. Часть 3. Количественные методы определений и разделений. Том 5а. Элементы пятой главной группы. Азот.** Ред. **Лейте** (Handbuch der analytischen Chemie. Hrsg. W. Fresenius, G. Jander. T. 3. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Bd. 5a. Elemente der 5. Hauptgruppe. Stickstoff. Bearb. W. Leithe. Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer, 1957, XXIV, 244 S., ill., 58 DM) (нем.)

21129 К. **Труды Республиканского научно-технического совещания по применению физико-химических методов анализа и органических реактивов в металлургической и металлообрабатывающей промышленности, состоявшегося в Днепропетровске,** 6—8 июня 1956 г. Отв. ред. **Ковтун М. С.** (Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 4). Днепропетровск, 1956, 190 стр., илл., беспл.

21130 К. **Основы аналитической химии. Изд. 3-е. Рёбиш** (Prinzipien der analytischen Chemie. 3. Aufl. Röbisch Gerhard. Berlin. Dtsch. Verl. Wiss., 1957, 90 S., ill., 2.80 DM) (нем.)

21131 К. **Качественный химический анализ. Полумикрометод. Изд. 2-е. Рипан, Поппер, Литяну** (Chimie analitică calitativă. Semimicroanaliza. Ed. 2-a. Ripan Raluca, Popper Ervin, Liteanu Candin. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 348 p., il., 12 lei), (рум.)

21132 К. **Газовая хроматография. Кёлеманс** (Gas chromatography. Keulemans Aloysius Ignatius Maria. New York, Reinhold; London, Chapman and Hall, 1957, XXI, 217 pp., ill., 60 sh.) (англ.)

21133 П. **Кулонометрическое титрование. Де-Форд, Питс** (Coulometric titration. De Ford Donald D., Pitts James N., Jr) [Research Corp.]. Пат. США 2744061, 1.05.56

Описание прибора и метода косвенного автоматич. кулонометрич. титрования (КТ), в котором, в отличие от прямого метода КТ, электролитич. генерируемый реагент образуется не непосредственно в титрационном сосуде, а в отдельной проточной электролитич. ячейке очень простой конструкции, обеспечивающей разделение потоков католита и анолита, каждый из которых может быть использован для соответствующего КТ. Такой метод генерирования реагента не требует конструирования сложного комбинированного титрационно-электролитич. сосуда, устраняет необходимость применения стандартных р-ров, допускает индикацию конечной точки многим из существующих методов, облегчает автоматизацию процесса, расширяет область применения КТ на ряд разнообразных р-ций, повышает точность определений и сокращает затрату времени на анализ. Дополнительным достоинством метода является то, что генераторные электроды (Pt-проволока) не соприкасаются с исследуемым р-ром (ИР), благодаря чему отсутствуют всякие побочные электродные р-ции с компонентами ИР и создаются оптимальные условия для электролитич. генерации реагента и протекания р-ций титрования. Метод проиллюстрирован на примере ацидиметрич. (алкалиметрич.) КТ с помощью к-ты (основания), генерируемой одновременно в непрерывно протекающем через ячейку 1 *M* р-ре Na_2SO_4 с индикацией по изменению pH ИР с помощью pH-метра. Имеется чертеж электролитич. ячейки и блок-схема установки. А. Горюнов

21134 П. **Высокочастотное титрование. Накано** (高周波滴定法. 中埜邦夫)] 東亜電波工業株式會社, Тоа дэмпа когё кабусики кайся]. Япон. пат. 2649, 9.04.56

21135 П. **Определение воды в порошкообразных или зернистых веществах. Сиба, Цуцуи** (粉狀或は粒狀結晶質試料の水分測定法. 芝龍吉, 筒井俊正) [別府化學工業株式會社, Бэппу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6950, 28.09.55

См. РЖХим, 1957, 15872.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

21136. **Использование тиосемикарбазонов в качестве реактивов в неорганическом анализе. Бхаргава, Рао** (Use of thiosemicarbazones as reagents in inorganic analysis. Bhargava P. N., Rao M. J.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 8, 568—572 (англ.)

Тиосемикарбазоны бензофенона (I), пиперонала (II), вератролового (III) и салицилового (IV) альдегидов, *n*-аминоацетофенона (V) и бензоина (VI) осаждают при pH 3,42—5,89 Ag^+, Hg^{2+} и Cu^{2+}. I осаждает также Ba и Mg. Осадки Co, Ni и Ag неустойчивы. III и IV очень чувствительны к Cu и Ni. С $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, MoO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, SCN^-, BO_2^-, WO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ образуется характерное окрашивание. Для колич. определения Cu к 10 *мл* анализируемого р-ра добавляют 100 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 4,99, нагревают до 50—60° и при помешивании добавляют по каплям 1—2%-ный спирт. р-р I, II или VI. Выдерживают 30 мин. при 50° и через час осадок отфильтровывают через пористый тигель, промывают сначала горячей водой, а затем 2%-ным спиртом и высушивают при 100—110°. Соотношение в осадке Cu : I = 1 : 1, Cu : II = 1 : 2, Cu : VI = = 1 : 2. Для определения Hg^{2+} к 10 *мл* р-ра добавляют 30 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 5,6, 2%-ный спирт. р-р II и III, через 3—4 часа осадок отфильтровывают, промывают теплой водой и 2%-ным спиртом, высушивают при 100°. Результаты несколько завышены из-за неполного удаления реактива при промывании. Н. Чудинова

21137. **Применение органических реагентов в неорганическом анализе. Сообщение 11-е. Новые реакции на тиосульфаты, йодиды, оксалаты. Крешков А. П., Сенецкая Л. П.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 17—22

Описаны новые цветные р-ции открытия $S_2O_3^{2-}$ с 1,5-нафтилендиаминовым комплексом Cu^{2+} (образуется сине-фиолетовый осадок, оптимальный pH 4—6; открываемый минимум 1,5 γ $S_2O_3^{2-}$; предельное разбавление 1 : 20 000; мешают J^-, Br^-, $Fe(CN)_6^{3-}$ и CrO_4^{2-}) и с акридиновым комплексом Cu^{2+} (образуется оранжевый осадок; оптимальный pH 3—4; открываемый минимум 5,6 γ $S_2O_3^{2-}$, предельное разбавление 1 : 2660; мешают J^-, S^{2-} и $Fe(CN)_6^{4-}$), р-ции J^- с тиомочевинным комплексом Bi^{3+} (образуется темно-красный кристаллич. осадок; оптимальный pH 4—11; открываемый минимум 7,5 γ J^-; пре-

дельное разбавление 1 : 4000) и р-ции $C_2O_4^{2-}$ с α- или β-нафтиламиновыми комплексами Cu^{2+} (образуется желтый осадок; оптимальный pH 3—9; открываемый минимум 1,5 γ $C_2O_4^{2-}$ для β-комплекса и 3,0 γ $C_2O_4^{2-}$ для α-комплекса; предельное разбавление 1 : 20 000; в случае β-комплекса не мешают J^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, Cl^- и Br^-, мешают S^{2-} и $Fe(CN)_6^{4-}$; в случае α-комплекса мешают многие анионы). Для определения J^- использованы также р-ции, основанные на выделении ионами Bi^{3+} кристаллич. осадков в присутствии J^- и акридина (кирпично-красный осадок) и риванола (оранжевый осадок). Сообщение 10-е см. РЖХим, 1957, 11980. Л. Горин

21138. Применение органических реактивов для открытия микроколичеств цианидов. Хуан Хэн-лу (有機試劑在檢驗微量氰化物中的反應. 黃衡祿), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 9, 391—395 (кит.)

Обзор. Библ. 12 назв. Ф. Судаков

21139. Адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод разделения металлов. Гурвич А. М., Гапон Т. Б., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1037—1042

Обзор применения адсорбционно-комплексообразовательных колонок (колонки, в которых инертный носитель заменен адсорбентом, содержащим комплексообразующий реактив) для разделения металлов. Отмечается возможность применения адсорбционно-комплексообразовательного метода для изучения свойств органич. реактивов, а также строения и устойчивости образуемых ими соединений с металлами. Библ. 26 назв. Л. Горин

21140. Применение метода хроматографии для разделения редких элементов. Люй Ю-лун (柱式色譜法及其在希有元素領域的應用. 呂猶龍), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 8, 356, 360; № 9, 405—410 (кит.)

Обзор. Библ. 65 назв. Ф. Судаков

21141. Применение электромиграции на бумаге для разделения ионов. Часть VII. Мукерджи (Electromigration on paper in the separation of ions. Part VII. Mukerjee Hari Gopal), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 6, 411—414 (англ.)

Изучена электромиграция Au^{3+} в различных электролитах. Показана возможность отделения Au^{3+} от Pt (в среде 0,1 н. р-ров $H_2C_2O_4$ и сульфоцианида K (I), от Pd (в 0,1 н. р-ре I), от Ru (в 0,1 н. р-рах I и KCl), от Hg (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$, HCl, KCl и комплексона III (II)), от Cu (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$, HCl, CH_3COOH, KCl, KNO_3 и II), от Bi (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$ тартрата Na — K (III)), от Cd (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$, I, HCl, CH_3COOH, $Na_2S_2O_3$, K_2SO_4, KCl, KNO_3 и II), от Fe (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$, I, $H_2C_2O_4$, $Na_2S_2O_3$, NH_4Cl и KCl), от Zn (в 0,1 н. р-рах KNO_3, K_2SO_4, KCl, винной к-ты и CH_3COOH), от Co (в 0,1 н. р-рах $NaNO_2$, I, HCl, $H_2C_2O_4$, KJ, $Na_2S_2O_3$, K_2SO_4, NH_4Cl, KCl и KNO_3) и от Ni (в 0,1 н. р-рах I, HCl, $H_2C_2O_4$, KJ, K_2SO_4, NH_4Cl, KCl и KNO_3). В среде р-ров I, $Na_2S_2O_3$ и III Au^{3+} перемещается по направлению к аноду, а в среде р-ра KCl образует 2 зоны: одна зона перемещается к аноду, другая — к катоду, что, по мнению авторов, связано с образованием двух типов комплексов: катионного и анионного. Причины перемещения Au^{3+} в двух направлениях в некоторых других электролитах (вследствие электрофореза или простой диффузии) еще не выяснены. Часть VI см. РЖХим, 1958, 17530. Л. Горин

21142. Разделение ионов одного и того же элемента различной валентности методом непрерывной электрохроматографии. I. Разделение пар Fe^{2+} — Fe^{3+}, Hg_2^{2+} — Hg^{2+}, Tl^+ — Tl^{3+}, Cr^{2+} — Cr^{3+} и Cu^+ — Cu^{2+}. Биги, Трабанелли (Separazione mediante elettrocromatografia continua di ioni a diversa valenza degli stessi elementi. I Separazione delle coppie: Fe^{++}/Fe^{+++}; Hg^+/Hg^{++}; Tl^+/Tl^{+++}; Cr^{++}/Cr^{+++} e Cu^+/Cu^{++}. Bighi C., Trabanelli G., Ann. Univ. Ferrara, 1955, Sez. 5, 1, № 4, pp. 27—46) (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Для разделения Fe^{2+} — Fe^{3+}, Hg_2^{2+} — Hg^{2+}, Tl^+ — Tl^{3+}, Cr^{2+} — Cr^{3+} и Cu^+ — Cu^{2+} применен модифицированный прибор Дуррума (Durrum E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4785). Оптимальные условия разделения определяли на основе предварительных опытов по микрометодам Дуррума (Durrum E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 2943) или Кункеля и Тизелиуса (Kunkel, Tiselius, J. Gen. Phisiol., 1951, 35, 89). Описано 4 варианта метода разделения указанных пар катионов с применением в качестве электролитов 0,1 *M* р-ра молочной к-ты, 0,01 н. H_2SO_4, 0,1 *M* р-ра лимонной к-ты или смесь 1 *M* водн. р-ра NH_4OH, 0,01 *M* р-ра диметилглиоксима и 0,1 *M* р-ра тартрата Na — K (для Fe); 0,01 н. HNO_3 (для Hg); смеси 1 *M* водн. р-ра NH_4OH с 0,01 *M* р-ром тартрата Na и K (для Tl); щавелевой к-ты (для Cr); смеси 0,02 н. KCN, 0,1 *M* р-ра комплексона III и 0,1 *M* водн. р-ра NH_4OH (для Cu). В. Анохин

21143. Высоковольтный электрофорез на бумаге неорганических катионов (катионы щелочных, щелочноземельных и других металлов). Гросс (High-voltage paper electrophoresis of inorganic cations: alkali, alkaline-earth and other metals. Gross D.), Nature, 1957 180, № 4586, 596—598 (англ.)

Разделение катионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и Mg^{2+} осуществляют электрофорезом на бумажных полосках длиной 50 *см*, пропитанных 0,1 *M* р-ром $(NH_4)_2CO_3$ с pH 8,9 при 100 *в/см* и 9°. Выявление пятен производят с помощью бромтимолового синего после высушивания электрофореграммы и удаления $(NH_4)_2CO_3$ при 80°. Для разделения катионов щел.-зем. металлов применяют 0,05 *M* р-р цитрата аммония с pH 5,5, с которым эти катионы образуют анионные комплексы. Зоны выявляют в УФ-свете после опрыскивания электрофореграммы р-ром ализарина S или 8-оксихинолина с последующей обработкой NH_3. Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{3+} и UO_2 образуют в цитратных р-рах при pH 5,5 не менее двух комплексов, вследствие чего на электрофореграмме наблюдается расщепление соответствующих зон. Лучшие результаты получаются при pH 3,1. Для отделения зоны Ti^{3+} рекомендуется pH 2,5. При этом pH отделяется также Fe^{2+}, не образующее в этих условиях комплекса, от Fe^{3+}; напряжение в этом случае повышают до 140 *в/см*. Sb^{3+}, Sn^{2+}, Cd^{2+} и As^{3+} разделяют при pH 5,5, а Mo^{6+}, V^{5+} и Ti^{3+} — при pH 2,9. Продолжительность анализа 20—45 мин. В. Анохин

21144. О роли температуры пламени при пламеннофотометрическом определении щелочных металлов. Пунгор, Хегедюш, Конкой-Теге, Запп (Über die Rolle der Flammentemperatur bei der flammenphotometrischen Analyse der Alkalimetalle. Pungor E., Hegedüs A. J., Konkoly Thege I., Zapp E. E.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1247—1263 (нем.; рез. англ., франц.)

С учетом процессов в пламени рассмотрены некоторые помехи при пламеннофотометрич. определении щел. металлов. Влияние ионизации, термич. диссоциации и других процессов на интенсивность (И) излучения авторы объясняют изменением т-ры пламени. При применении различных горючих и распыляющих газов наряду со скоростью распыления на величину И влияет также т-ра пламени. Из-за сравнительно высокого сродства к электрону у атомов Li и Na их ионизация незначительна, поэтому Li и Na не влияют на излучение K, Rb и Cs, претерпевающих значительную ионизацию. Отмечено взаимное влияние

K, Rb и Cs. И линии K повышается сильнее от Cs, чем от Rb, и Rb больше от Cs, чем от K, а И Cs сильнее от Rb, чем от K. Добавление N_2 к O_2 как газа распылителя приводит к снижению т-ры пламени более, чем на 1000°, благодаря чему возможно определение K, Rb и Cs в присутствии Li и Na, не подвергающихся ионизации в этих условиях. Установлено влияние т-ры пламени на форму градуировочного графика, особенно заметное у Cs, для которого при понижении т-ры кривая из S-формы переходит в закругленную. Насыщенный характер кривых при низкой т-ре выражен более отчетливо, чем при высокой. Влияние анионов сводится к понижению термич. диссоциации, приводящей, в свою очередь, к снижению И. Анионы одноосновных кислот (Cl^- и др.) и анионы, сгорающие в пламени ($C_2O_4^{2-}$, ClO_4^- и др.), оказывают меньшее влияние, чем SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и т. п.

В. Типцова

21145. **Определение содержания щелочей в золе горючих веществ методом пламенной фотометрии.** Шукнехт, Шинкель (Die flammenphotometrische Bestimmung des Alkaligehalts von Brennstoffaschen. Schuhknecht W., Schinkel H.), Brennstoff-Chemie, 1957, **38**, № 17-18, 275—277 (нем.)

500 *мг* тонкоизмельченной пробы золы, содержащей 1—5% K_2O и 0,1—2% Na_2O, смешивают в Pt-чашке с небольшим кол-вом воды и дважды выпаривают досуха на песчаной бане со смесью HF и H_2SO_4. Остаток растворяют в воде, добавляют несколько капель HCl, нагревают, осаждают мешающие Fe и Al р-ром NH_4OH в присутствии бромкрезолового зеленого и р-р разбавляют водой до 50 *мл*. К 25 *мл* отфильтрованного р-ра добавляют 25 *мл* 33%-ного р-ра $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ для подавления мешающего излучения Ca. Готовят 2 серии эталонных р-ров: серия A (6 р-ров для определения K), содержащая 0,25 *мг* K_2O в 100 *мл*, и серия B (4 р-ра для определения Na), содержащая 0—10 *мг* Na_2O в 100 *мл*. В р-ры серии B добавляют переменное кол-во K_2O (0—25 *мг* K_2O на 100 *мл*). К каждому эталону добавляют 25 *г* р-ра $Al(NO_3)_3$. Изучение взаимного влияния K и Na при возбуждении спектров в ацетилено-воздушном пламени показало, что Na_2O золы не влияет на интенсивность линии K при конц-ии 0—25 *мг* K_2O на 100 *мл*, но K_2O влияет на определение Na_2O. Оба анализа производят из одного и того же р-ра и элиминируют влияние K, применяя пламенный фотометр Шукнехта с фильтрами для линий Na и K. Продолжительность анализа 15—20 мин. Воспроизводимость и точность результатов значительно лучше, чем при хим. определениях. Абс. ошибка определения K_2O ± 0,08%, Na_2O ± 0,03%.

Т. Гуревич

21146. **Спектрофотометрическое определение карбида лития в металлическом литии с использованием комплексного соединения серебра с ацетиленом.** Гилберт, Мейер, Уайт (Spectrophotometric determination of lithium carbide in metallic lithium as the acetylene-silver perchlorate complex. Gilbert T. W., Jr, Meyer A. S., Jr, White J. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1627—1630 (англ.)

Описан метод определения карбида и нитрида Li в металлич. Li, основанный на измерении кол-ва NH_3 и C_2H_2, выделяющихся при растворении анализируемых образцов в воде. NH_3 поглощают р-ром H_3BO_3 и определяют с помощью реактива Несслера. C_2H_2 поглощают 1,5 *M* р-ром $AgClO_4$ и определяют спектрофотометрически в форме комплекса Ag при 297 и 313 *мμ* (Hg-лампа). Определению мешает H_2, восстанавливающий Ag до металла. Вследствие этого поглощение C_2H_2 проводят при 0°, затем р-р нагревают 5—10 мин. на водяной бане и отделяют металлич. Ag центрофугированием. Спектрофотометрируют при 25 ± 0,2°. Ошибка определения 50—2500 γ C_2H_2 составляет ~2,7%.

Н. Чудинова

21147. **Количественное определение калия в катализаторе для синтеза аммиака и в железных рудах при помощи кобальтинитрита натрия.** Ан Ли Тхэ, Син Чхан Сук (아질산코발트나트륨법에의한암모니아합성용 촉매 및 철광석중에 함유한 칼륨의정량분석. 안 리 태, 신 창 숙), 화학과 화학공업, Хвахак ка хвахак коноп, Ж. химии и хим. пром-сти, 1957, № 3, 149—156 (кор.)

Разработан метод выделения K при помощи $Na_3Co(NO_2)_6$ в форме осадка постоянного состава. Для повышения точности определения K к исследуемому р-ру прибавляют NaCl. Для выделения K в присутствии Fe и Al полученные путем прокаливания нитратов окислы обрабатывают р-ром NaCl. Для удаления небольших кол-в Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} лучше применять разбавленный Na_2CO_3, чем NH_3. Фактор пересчета на K_2O равен 0,207. В навеске анализируемого в-ва должно быть 0,06—0,01 *г* K_2O. Метод применен для определения K в ванадиевых катализаторах. Метод не уступает перхлоратному.

Ли Чан Фен

21148. **Тетрафенилборатный метод определения калия в природных водах.** Резников А. А., Нечаев А. А., Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-т, 1956, № 4, 145—146

Описаны весовой и титриметрич. варианты определения K при помощи $NaB(C_6H_5)_4$. Осаждение K производят либо в кислом р-ре при pH ~ 1 (не мешают Na, Mg и Ca), либо в щел. среде при pH ~ 8—9 в присутствии комплексона III (не мешают Mg и Ca). При весовом варианте к анализируемому р-ру прибавляют HCl (1 : 1) до кислотности р-ра 0,1 н. и 3%-ный водн. р-р $NaB(C_6H_5)_4$ в избытке и перемешивают. Через 10—15 мин. осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 2, промывают, высушивают при 120—130° и взвешивают. Фактор пересчета на K 0,1091. При титриметрич. варианте к подкисленному р-ру (1 *мл* конц. HCl на 100 *мл* р-ра) прибавляют 0,035 н. водн. р-р $NaB(C_6H_5)_4$ и перемешивают. Через 10—15 мин. осадок отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают насыщ. р-ром $KB(C_6H_5)_4$. К фильтрату добавляют 10—20 *мл* 0,035 н. NH_4Cl (для связывания избытка $NaB(C_6H_5)_4$), выпавший осадок $NH_4B(C_6H_5)_4$ отфильтровывают и промывают 1—2 раза той же промывной жидкостью. Фильтрат нейтрализуют 0,05 н. р-ром NaOH по метиловому красному, добавляют 5 *мл* 40%-ного водн. нейтр. р-ра формальдегида и NH_4^+ оттитровывают 0,05 н. р-ром NaOH по фенолфталену. Ошибка определения K по обоим вариантам 1—2%. Приведен упрощенный синтез $NaB(C_6H_5)_4$.

М. Жукова

21149. **Новая микрохимическая реакция на ион меди.** Подчайнова В. Н., Мишина А. Г., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 113—118

Изучена новая микрохим. р-ция Cu^{2+} с тиосемикарбазидом (I). При взаимодействии Cu^{2+} с I в нейтр. и кислой средах образуется мелкокристаллич. темно-синий осадок (10^{-2}—10^{-3} *г/мл* Cu^{2+}) или темно-синяя окраска ($\leqslant 10^{-4}$ *г/мл* Cu^{2+}); выделение осадка из р-ров ускоряется при добавлении твердого K_2SO_4. Состав образующегося комплексного соединения (КС) Cu^{2+} с I характеризуется соотношением Cu : S, равным 1 : 3; приведена вероятная структура КС. Указанное КС хорошо растворяется в горячей воде, хуже — в холодной воде и к-тах, а также в органич. р-рителях (бензоле, толуоле, изоамиловом эфире, дихлорэтане и др.). Изучены некоторые кристаллооптич. свойства КС и определены некоторые константы. Наблюдаемая под микроскопом основная масса кри-

сталлов имеет форму 4- и 6-угольников, но имеются также пластинки в форме параллелограммов. Кристаллы обладают ясно выраженным плеохроизмом. Описаны 2 варианта микрохим. открытия Cu^{2+} с помощью I в р-рах солей Cu^{2+}, а также в рудах, минералах, черных и цветных сплавах. Чувствительность открытия Cu^{2+} в р-рах чистых солей Cu^{2+} соответствует $5 \cdot 10^{-6}$ *г/мл* Cu^{2+}, а в присутствии мешающих катионов (Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^{+}) — 10^{-5} *г/мл* Cu^{2+}. Продолжительность открытия $\leqslant$ 10 мин. Л. Горин

21150. **К вопросу о дробной и капельной реакции иона меди с тетрароданидодиамминохроматом аммония. Подчайнова В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 107—112

Ранее описанный метод открытия и определения Cu^{+} с помощью $NH_4Cr(SCN)_4(NH_3)_2$ (I) (Mahr C., Z. allgem. und anorgan. Chem., 1939, **225**, 386—392) модифицирован путем использования для восстановления Cu^{2+} до Cu^{+} вместо K_2SnCl_4 органич. восстановителей ($N_2H_4 \cdot 2HCl$ и $NH_2OH \cdot HCl$) и применен для дробного и капельного открытия Cu^{+}. При дробном открытии Cu^{+} в пробирку с 0,2—0,5 *мл* анализируемого р-ра, содержащего все обычные при систематич. ходе качеств. анализа катионы и нагретого до кипения, прибавляют несколько капель конц. HCl и 0,1 *г* (или 1 *мл* насыщ. р-ра) $N_2H_4 \cdot 2HCl$ или $NH_2OH \cdot HCl$, нагревают до кипения и прибавляют по каплям 1 *мл* 10%-ного р-ра I; в присутствии Cu^{+} появляется желтая окраска. При капельном открытии Cu^{+} на часовое стекло или фарфоровую пластинку наносят 3—4 капли анализируемого р-ра, 2—3 капли HCl (1 : 1) и 1—2 капли насыщ. р-ра $N_2H_4 \cdot 2HCl$ или $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают до кипения. Затем на полоску фильтровальной бумаги наносят последовательно 1 каплю полученного р-ра и 1 каплю конц. р-ра I; в присутствии Cu^{+} на поверхности бумаги появляется желтое или оранжевое пятно. Предельная чувствительность открытия Cu^{+} с помощью I равна $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г/мл*. Описано также открытие Cu^{+} с помощью I в черных и цветных металлах и их сплавах бесстружковым методом. Л. Горин

21151. **Колориметрическое определение меди в металлическом алюминии, кадмии, цинке и никеле пара-анизидином и роданидом калия. Подчайнова В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 119—125

Р-ция Cu^{2+} с *n*-анизидином (РЖХим, 1954, 43472) в присутствии SCN^{-} использована для фотометрич. определения Cu^{2+}. При определении Cu в алюминии навеску 2 *г* растворяют в 15—20 *мл* смеси конц. HCl и конц. HNO_3, по прекращении выделения газа к р-ру прибавляют еще 5—10 *мл* смеси к-т и выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 0,2—0,3 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды и отфильтровывают нерастворившуюся часть остатка. К полученному р-ру прибавляют конц. NH_4OH до появления слабой мути, которую растворяют добавлением конц. HCl. Р-р нагревают до кипения, прибавляют 2—3 капли 20%-ного р-ра $Na_2S_2O_3$ (для восстановления Fe^{3+}) и 1—2 *мл* суспензии CdS (или 0,02—0,04 *г* сухого порошка CdS), перемешивают, нагревают до кипения, фильтруют и промывают стакан и осадок на фильтре подогретым 10%-ным р-ром HCl до полного растворения желтого осадка (избыток CuS). Оставшийся на фильтре темный осадок CuS обрабатывают подогретой конц. HCl до полного растворения и промывают несколько раз водой. Фильтрат и промывные воды соединяют и разбавляют до 25 или 50 *мл*. К 15—20 *мл* полученного р-ра прибавляют 1 *мл* конц. NH_4OH, 2—3 *мл* 2 н. CH_3COOH и 1—2 *мл* реактива (смесь равных объемов 2 н. KSCN и 0,2 н. *n*-анизидина), разбавляют до 50 *мл*, перемешивают и через 15—20 мин. красновато-фиолетовый р-р фотометрируют (можно применять также метод колориметрич. титрования). Определение Cu в никеле, кадмии и цинке производят аналогичным образом. Отклонение от истинного содержания Cu (в %) в алюминии и никеле ~ 0,001, кадмии и цинке от —0,0002 до +0,0001. Продолжительность определения 40—45 мин. Л. Горин

21152. **Совместное комплексометрическое определение меди и ртути. Уэно** (Simultaneous complexometric determination of copper and mercury. Ueno Keihei), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1668—1669 (англ.)

К нейтр. р-ру, содержащему Cu^{2+} и Hg^{2+} ($<10^{-4}$ *г-атом*), добавляют избыток 0,01 *M* р-ра комплексона III (I), добавлением 1 *M* NH_4OH pH р-ра устанавливают на уровне ~10, прибавляют 0,1 г мурексида и оттитровывают избыток I 0,01 *M* р-ром Cu^{2+}. Затем добавлением к анализируемому р-ру 1—15 *мл* 5%-ного р-ра KJ разрушают комплексонат Hg^{2+}, а выделившуюся I оттитровывают 0,01 *M* р-ром Cu^{2+}. Первым титрованием определяют сумму Cu и Hg, вторым титрованием — Hg. Мешают Zn, Ni, Co, щел.-зем. металлы, NO_3^{-} и $Fe(CN)_6^{4-}$. Н. Чудинова

21153. **Извлечение малых количеств золота из цианистых, солянокислых и йодных растворов с помощью анионитов. Езерская Н. А., Маркова Н. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1071—1074

Описан метод извлечения Au из различных растворов ($HAuCl_4$, $NaAu(CN)_2$ и $NaAuJ_4$) анионитами марок АН-2Ф (I), ЭДЭ-10 (II) и аспатит ТМ (III) с последующим определением Au хим. методами (без операций пробирного анализа). Аниониты предварительно обрабатывают соляной к-той для перевода в Cl^{-}-форму, а затем заливают исследуемым р-ром. Смесь перемешивают механич. мешалкой, анионит отфильтровывают, сжигают, остаток растворяют в царской водке, выпаривают почти досуха и подвергают 2-кратному выпариванию с HCl. В полученном р-ре $HAuCl_4$ определяют Au полярографич., титриметрич. или фотометрич. методами. Установлено, что I, II и III достаточно полно извлекают Au из солянокислых р-ров (при pH 3) и цианистых р-ров при перемешивании с исследуемыми р-рами в течение 1—1,5 час; необходимое кол-во анионитов 1,5—2 *г*. Из йодных р-ров Au практически полностью извлекается с помощью III после связывания J_2 сульфитом Na в присутствии Na_2CO_3; необходимое кол-во III 2—3 *г*. Р. Моторкина

21154. **Полярография бериллия. Банерджи, Бхаттачария** (Polarography of beryllium. Banerjee T., Bhattacharya H.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 8, B377 (англ.)

Установлено, что полярограммы $1 \cdot 10^{-3}$ — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ров Be^{2+} на фоне 0,1 *M* LiCl или Li_2SO_4 при pH 3,5—3,8 в присутствии 0,006% агар-агара имеют 2 волны. 1-я волна, соответствующая приблизительно — 1,4 в, обусловлена восстановлением водорода, а 2-я, хорошо выраженная волна обусловлена восстановлением Be^{2+}. $E_{1/2}$ для Be равен — 1,85 *в*. Бериллат-ион в сильно щел. среде полярографич. волны не обнаруживает. Л. Горин

21155. **К определению бериллия с помощью кислотного ализаринового синего ББ. Адамович Л. П.**, Зав. лаборатория, 1957, **23**, № 9, 1140

Экспериментально установлено, что предложенный Барской С. И. и Шемякиным Ф. М. (РЖХим, 1956, 23922) реактив для фотометрич. определения Be — кислый ализариновый синий ББ (I) как в аммиачной, так и в других средах (H_2SO_4, NaOH) весьма нестабилен и сразу же после приготовления начинает выцветать. При взаимодействии I с Be в аммиачной

среде оптич. плотность р-ра вследствие замедленного взаимодействия I с Be возрастает со временем. При нагревании процесс не ускоряется, а I обесцвечивается еще быстрее. Сделан вывод, что при использовании I по указанным причинам нельзя рассчитывать на получение воспроизводимых результатов даже по методу стандартных серий, не говоря уже о методе калибровочного графика. Л. Горин

21156. **Пламеннофотометрическое определение щелочноземельных элементов в присутствии других металлов. Адам, Этре** (Alkáliföldfémek lángfotométeres meghatározása fémek jelenlétében. Adám János, Ettre Lászlóné), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 8, 206—210 (венг.; рез. англ.)

Исследовано влияние Fe, Cu, Ni, Zr и Al на точность определения Ba, Sr и Ca, содержащихся в оксидных катодах электронных ламп. Анализ проводят по линиям (в А): Ba 4870, Sr 4607 и Ca 4226 с чувствительностью (в γ/*мл*): Ba 0,6, Sr 0,2, Ca 0,09. Излучения Ba, Ni, Cu и Fe суммируются. Влияние на определение Ca и Sr находится в пределах погрешности метода, но Fe понижает излучение Sr. При определении Ba вводят поправку, получаемую измерением интенсивности двух линий, при этом ошибка снижается с 100% до ±4%. Для учета влияния Fe на Sr дана поправочная кривая, показывающая кажущееся снижение конц-ии Sr от Fe. Ba, Sr, Ca могут определяться из одного р-ра. Zr вызывает кажущееся снижение конц-ии Sr и Ba, пропорциональное его содержанию, но до некоторого максимума. Поэтому в пробы вводят такое кол-во Zr, чтобы снижение было постоянно. Для устранения влияния Zr на определение Ca дается поправочная кривая. Предполагается образование комплекса Zr с щел.-зем. металлами. И. Криштофори

21157. **Последовательное комплексометрическое титрование кальция и магния с использованием CI 202 и CI 203 в качестве индикаторов. Лотт, Чжэн** (Stepwise EDTA titration of calcium and magnesium with CI 202 and CI 203 as indicators. Lott Peter F., Cheng K. L.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 30—31 (англ.)

Описан метод, при котором Ca^{2+} титруют р-ром комплексона III (I) при pH 13 с индикатором 1-(2-окси-1-нафтилазо) -2 - нафтол - 4 - сульфокислотой (CI 202) (II), используемой в форме комплексного соединения с Zn (цинхром R) или в форме Na-соли (кальцон), а Mg — при pH 10 с индикатором эриохромом черным T (CI 203) (III). К анализируемому р-ру, содержащему 0,5 ммоля Ca + Mg, прибавляют по каплям 10%-ный р-р NaOH до pH 13, 3 капли 10%-ного р-ра KCN, 2 капли 1%-ного р-ра желатины и 3 капли р-ра II (0,15 *г* кальцона или цинхрома R растворяют в 25 *мл* CH_3CH, содержащего 0,20 *г* Na_2CO_3) и титруют 0,01 *М* р-ром I до перехода красной окраски в синюю. Затем к этому же р-ру прибавляют 1—2 *мл* буферного р-ра (60 *г* NH_4Cl растворяют в ~ 200 *мл* воды, прибавляют 570 *мл* конц. NH_4OH и разбавляют водой до 1 *л*) до pH 10, кипятят несколько минут до растворения $Mg(OH)_2$, добавляют 1 *мл* буферного р-ра и 1 каплю р-ра III (0,15 *г* III и 0,50 *г* бората Na растворяют в 25 *мл* CH_3OH) и титруют 0,01 *М* р-ром I до перехода красной окраски в синюю. Небольшие кол-ва мешающих тяжелых металлов удаляют экстрагированием в форме диэтилдитиокарбаматов, а большие кол-ва — осаждением в форме гидроокисей и сульфидов. Влияние Co, Cd, Zn и Cu устраняется добавлением KCN, а Al — добавлением триэтаноламина. Введение KCN предотвращает также блокирующее влияние тяжелых металлов на индикаторы. Добавление желатины предотвращает адсорбцию индикатора на $Mg(OH)_2$, однако при слишком больших кол-вах желатины затрудняется растворение $Mg(OH)_2$. Л. Горин

21158. **Фотометрическое определение кальция после осаждения его в форме нафтилгидроксамата. Амин** (Photometric determination of calcium via precipitation of its naphtylhydroxamate. Amin Abdel-Aziz M.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 31, 33—34 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Ca^{2+} с помощью нафтилгидроксамата Na (I), растворением осадков в избытке р-ра комплексона III (II) и фотометрировании освобождающегося в эквивалентном Ca^{2+} кол-ве нафтилгидроксамат-иона. Фильтрат после обычного отделения полуторных окислов выпаривают до ~ 20 *мл* и разбавляют водой до 25 *мл*. В 4 центрифужные пробирки емк. 10 *мл* помещают по 5 *мл* полученного р-ра, прибавляют по 1 *мл* буферного р-ра (13,8 *г* NH_4Cl растворяют в 100 *мл* воды, прибавляют 88 *мл* конц. NH_4OH и разбавляют водой до 250 *мл*), вводят стеклянные осколки, прибавляют по каплям при перемешивании 3 *мл* р-ра I (100 *мл* I растворяют в нескольких *мл* воды, прибавляют 1 каплю конц. NH_4OH и разбавляют водой до 100 *мл*), выдерживают 3 мин. в кипящей воде при частом перемешивании, охлаждают до комнатной т-ры, удаляют стеклянные осколки, центрифугируют в течение 2 мин. при 3000 об/мин., декантируют, снова вводят стеклянные осколки в соответствующие пробирки, прибавляют 7 *мл* воды и 2 *мл* буферного р-ра или ~ 9 *мл* промывного р-ра (50 *мл* буферного р-ра разбавляют водой до 500 *мл*), перемешивают, удаляют стеклянные осколки, центрифугируют в течение 2 мин., декантируют, вводят стеклянные осколки в соответствующие пробирки, прибавляют 5 *мл* р-ра II (37,22 *г* II растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*) и 1 *мл* буферного р-ра, перемешивают, нагревают в водяной бане до полного растворения осадка, охлаждают, промывают пробирку и стеклянные осколки водой, соединяют основной р-р с промывными водами, разбавляют до 10 *мл*, перемешивают и фотометрируют при 410 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду. Закон Бера соблюдается до 7,5 γ/*мл* Ca^{2+}. Стандартная ошибка определения Ca^{2+} 1,4 γ при применении фильтрофотометра и 0,7 γ при применении спектрофотометра. Не мешают NH_4Cl, NH_3 и II. Присутствие > 20 γ Mg^{2+} (при 100 γ Ca^{2+}) мешает. Л. Горин

21159. **Модифицированный йодометрический метод определения цинка. Нанда, Прасад** (Modified iodometric method for the estimation of zinc. Nanda R. K., Prasad B.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 479—480 (англ.)

Описан метод определения Zn, основанный на йодометрич. титровании избытка $K_3Fe(CN)_6$ после осаждения Zn при pH 3—4. К анализируемому р-ру (30—120 *мг* Zn) в закрывающейся склянке емк. 500 *мл* прибавляют 3 *г* KJ, 5—10 *г* $(NH_4)_2SO_4$, 50 *мл* ~ 1 *М* CH_3COONH_4, 45 *мл* 1 н. H_2SO_4 (pH 3—4), воду до 250 *мл* и такое кол-во 0,1 *М* $K_3Fe(CN)_6$, чтобы избыток его в р-ре составлял ⩽ 2 *ммоль/л*. Р-р перемешивают, выдерживают в темноте 5 мин. и выделившийся J_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$ с применением крахмала в качестве индикатора. Получены удовлетворительные результаты. Установлено, что малая точность ранее описанных вариантов йодометрич. методов обусловливалась применением большого избытка $K_3Fe(CN)_6$. Р. Моторкина

21160. **Потенциометрическое изучение реакции между одновалентной ртутью и феррицианидом калия. Саксена** (Potentiometric studies on the reaction between mercurous (mercury) and potassium ferricyanide. Saxena Ram Sahai), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 415—416 (англ.)

Изучена р-ция между $Hg_2(NO_3)_2$ и $K_3Fe(CN)_6$ методом потенциометрич. титрования в водн. и водно-

спирт. р-рах с использованием Hg^{2+}/Hg_2^{2+}-электрода. В ячейку, содержащую 20 *мл* 0,005—0,26 *М* $Hg_2(NO_3)_2$ (с добавкой 1% $Hg(NO_3)_2$ для создания Hg^{2+}/Hg_2^{2+}-электрода) и 20% (от общего объема) C_2H_5OH, погружают индикаторный электрод из платинированной Pt (электрод сравнения насыщ. Hg_2Cl_2-электрод) и титруют 0,05—0,75 *М* р-ром $K_3Fe(CN)_6$. Точка эквивалентности, найденная по максимуму $\Delta E/\Delta C$, соответствует образованию и осаждению $(Hg_2)_3[Fe(CN)_6]_2$. В изученных пределах конц-ии кривые прямого и обратного титрования идентичны, имеют правильную форму и четкий перегиб в точке эквивалентности. Получены точные и воспроизводимые результаты, хорошо согласующиеся с данными кондуктометрич. титрования. В водн. р-рах получаются заниженные результаты. Л. Горин

21161. Спектральное определение бора в графите. Гартон (The spectrographic determination of boron in graphite. Garton F. W. J.) Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 297—306 (англ.)

Описана методика прямого определения $2\cdot10^{-5}$—$1{,}5\cdot10^{-4}$% B в реакторном графите, графитовых электродах, коксе и смолах. Образцы порошка графита прессуют в таблетки. Для этого 5 *г* порошка перемешивают с 1 *г* 25%-ного спирт. р-ра фенолформальдегидной смолы, полученной смесью заполняют отверстия стальной пресс-формы (диам. 6 *мм*, глубина 40 *мм*), нагретой до 150°, и прессуют при давл. 2,4 *т*. Через 30 сек. открывают отверстия пресс-формы, выпускают газообразные продукты распада смолы и продолжают прессование в течение 3 мин. Таблетки помещают в графитовые держатели и возбуждают спектр в дуге постоянного тока при 7 *а*. Чтобы уменьшить величину фона около аналитич. линии B 2497, 73 A, обусловленного молекулярными полосами NO, спектры фотографируют на большом спектрографе Хильгера. Внутренним стандартом служит линия NO 2497,17 A. Применяют высококонтрастные фотопластинки и высококонтрастный проявитель. Градуировочный график, построенный без учета фона в координатах ΔS, $\lg C_B$ криволинеен. Присутствие до $5\cdot10^{-2}$% Si, $1\cdot10^{-1}$% Ca и $1\cdot10^{-2}$% Fe не влияет на результаты определения B. В качестве эталонов используют проанализированные образцы графита, так как испарение B из синтетич. эталонов в начальный момент горения дуги происходит интенсивнее, чем из проб. Среднее квадратичное отклонение результатов при 2-кратном определении конц-ии ~ 3,3%. Методику используют также для определения $1\cdot10^{-6}$—$2\cdot10^{-5}$% B. В этом случае обычные методы микрофотометрирования непригодны для регистрации чрезвычайно малых почернений линии B. Поэтому делают развертку участка спектра на электроннолучевой трубке (Davis H. M., Webb R. J., Spectrochim. Acta, 1950, 4, 13—20). Градуировочный график строят в координатах: отношение высоты пиков, соответствующих линиям B 2497,73 A и NO 2497,17 A, конц-ия B. Б. Львов

21162. Вариант дробной реакции открытия ионов алюминия. Левин А. Б., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 126—128

Модифицирован ранее описанный дробный метод открытия Al^{3+} (Тананаев Н. А., Дробный анализ, 1950, 57—61) путем использования для осаждения катионов II группы дробного анализа вместо едкой щелочи карбонатов (Na_2CO_3 или K_2CO_3). К 2 *мл* анализируемого р-ра прибавляют ~ 0,1 *г* порошка металлич. Zn и вытесненные цинком катионы I группы дробного анализа (Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+} и Pb^{2+}) отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 1—2 капли пергидроля (или ~ 0,5 *мл* H_2O_2) и р-р Na_2CO_3 (или K_2CO_3) до полного осаждения, нагревают до кипения (при этом Cr^{3+} переходит в р-р в форме CrO_4^{2-}), отстаивают, сливают жидкость декантацией, прибавляют воду, взбалтывают и декантируют. К осадку прибавляют 3 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, нагревают до кипения и фильтруют. Часть фильтрата нейтрализуют сухим NH_4Cl и кипятят. При этом Zn остается в р-ре в форме аммиачного комплексного соединения, алюминат разрушается и Al^{3+} выделяется в осадок в форме гидроокиси. Описанный вариант дробного открытия Al дает безошибочные результаты. Л. Горин

21163. Быстрый колориметрический метод определения окиси алюминия в шлаках и агломератах свинцового и медного производства. Красильникова Л. Н., Максай Л. И., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 159—164

Описано применение метода определения Al с помощью стильбазо при анализе продуктов цветной металлургии. 1 *г* шлака или агломерата сплавляют в Fe-тигле с 3 *г* Na_2O_2 при 650—700°, плав выщелачивают водой, разбавляют водой до 500 *мл*, перемешивают и фильтруют. К аликвотной порции полученного р-ра (3 *мл* для шлака и 5 *мл* для агломерата) прибавляют (для нейтр-ции и установления pH ~ 5,4) 0,5 н. H_2SO_4 (0,9 *мл* для шлака и 1,5 *мл* для агломерата), 0,2 *мл* 5%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (для восстановления Fe^{3+} и Cu^{2+}) и 5 *мл* 0,01%-ного водн. р-ра стильбазо, разбавляют ацетатным буферным р-ром с pH 5,4 (290 *мл* 0,2 М CH_3COOH смешивают с 1710 *мл* 0,2 *М* CH_3COONa) до 50 *мл* и фотометрируют с зеленым светофильтром № 2 (530 *мμ*), используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольной пробы, проведенный через все стадии анализа. Для построения калибровочного графика 0,1 *г* шлака или агломерата с известным содержанием Al сплавляют с 3 *г* Na_2O_2, плав выщелачивают водой, разбавляют водой до 50 *мл*, фильтруют, отбирают аликвотные порции, нейтрализуют 0,5 н. р-ром H_2SO_4 до pH ~ 5,4 и далее поступают, как описано выше. Закон Бера не соблюдается, поэтому для построения калибровочного графика необходимо брать большее число точек. Мешают Pb, Zn, Ca и SiO_2. Присутствие до 0,5 *мг* Cu и до 1 *мг* Fe в фотометрируемом р-ре после восстановления аскорбиновой к-той не мешает; при совместном присутствии Cu и Fe определение Al невозможно. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с данными весового фосфатного метода. Продолжительность определения 40—60 мин. Л. Горин

21164. Спектральное определение редкоземельных элементов. Батлер (The spectrographic determination of the rare earths. Butler J. R.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 332—340 (англ.)

Разработана методика колич. определения всех редкоземельных элементов, а также Sc и Y в минералах с малым содержанием Ce. При больших конц-иях Ce не удается определить Eu, Ho и Tu, для которых не имеется аналитич. линий, свободных от наложений Ce. Навеску образца смешивают с равным кол-вом угольного порошка (140 меш) и 15 *мг* смеси помещают в канал угольного электрода диам. 1,5 *мм* и глубиной 5 *мм*. Спектры возбуждают в аноде дуги при 9 *а*. Верхний электрод затачивают на плоскость. Аналитич. промежуток 10 *мм*, время экспозиции, соответствующее полному испарению пробы, 75—90 сек. Для регистрации спектра необходим спектрограф с большой дисперсией (~ 2,5 A/*мм* в области 4000 A). Аналитич. линии для всех элементов выбраны в диапазоне 3800—5700 A. В качестве внутреннего стандарта в пробу вводят один из элементов: Y, La или Ce, имеющий наименьшую конц-ию в пробе. Поправку на первоначальное содержание в образце выбранного элемента определяют спектрально. Градуировочные графики строят по искусственно приготовленным смесям

окислов, близким по составу с минералами: апатитом, самарскитом, гадолинитом, монацитом, эвксенитом, сфеном, виикитом. Квадратичная ошибка анализа для всех элементов < 10%. Для Er, Lu и Gd ошибка больше из-за неустойчивого характера испарения их окислов. Б. Львов

21165. **Аналитическое изучение флуоресценции самария в сульфате кальция. Питти, Роджерс** (Analytical studies of the fluorescense of samarium in calcium sulphate. Peattie C. Gordon, Rogers L. B.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 307—322 (англ.)

Изучена возможность применения флуоресценции Sm для определения микрограммовых кол-в Sm в водн. р-рах. Установлено, что наиболее интенсивную флуоресценцию дает Sm(2+) в области 6178 A при возбуждении образца ртутной линией 3650 A. Присутствие равных кол-в других 3-валентных редкоземельных элементов и 10-кратного избытка Fe(3+), Co(2+) и Ni(2+) не сказывается на интенсивности флуоресценции Sm(2+). Самарий соосаждают из анализируемого р-ра вместе с $CaSO_4$ добавлением к 5 *мл* 10%-ного р-ра K_2SO_4, содержащего Sm(2+), 1 *мл* р-ра $CaCl_2$, эквивалентного 0,1 *г* $CaSO_4$. После 15 мин. выдержки р-ра при ~ 80° осадок отфильтровывают, промывают и высушивают при 128°. Образец прокаливают в течение 15 мин. при 750° и облучают пучком электронов с энергией 3 *Мэв* для частичного восстановления Sm(3+) до Sm(2+). После этого на фотометре с фильтрами и фотоумножителем 1P21 регистрируют интенсивность флуоресценции Sm(2+) при 6178 A, возбуждаемой ртутной лампой АН-4. Между интенсивностью излучения Sm(2+) и содержанием Sm(3+) в первоначальном р-ре при строгом соблюдении условий подготовки образца существует определенная зависимость. В логарифмич. координатах она выражается прямой линией с наклоном ~ 0,45°. Определяемая конц-ия Sm $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{3}$ γ. Отклонение результатов анализа от среднего значения ≤ 5,3%. Описанный метод пригоден для определения Eu по флуоресценции интенсивной линии Eu(2+) 3849 A, возбуждаемой Hg-линией 2536 A. Градуировочный график прямолинеен при $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{3}$ γ Eu. Однако присутствие уже 15 γ Sm заметно снижает интенсивность флуоресценции Eu. Б. Львов

21166. **Определение 3-валентного церия методом спектрофотометрии в УФ-области. Гринхаус, Фейбуш, Гордон** (Ultraviolet spectrophotometric determination of cerium (III). Greenhaus H. L., Feibush A. M., Gordon Louis), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1531—1534 (англ.)

Описан быстрый метод, основанный на измерении светопоглощения р-ра Ce^{3+} в 1 н. H_2SO_4 при 253,6 *мμ*. Анализируемую пробу, содержащую 1—5 *мг* Ce, растворяют в H_2SO_4, упаривают до появления паров SO_3, прибавляют 3 *мл* 10%-ной H_2O_2 в 1 н. H_2SO_4, нагревают до появления паров SO_3, остаток растворяют в 1 н. H_2SO_4, разбавляют 1 н. р-ром H_2SO_4 до 25 *мл* и фотометрируют при 253,6 *мμ*. Кривая светопоглощения Ce^{3+} в 1 н. H_2SO_4 имеет 5 максимумов (212,1; 223,0; 240,4; 253,6 и 295 *мμ*); мол. коэф. экстинкции при 253,6 *мμ* равен 685. Закон Бера соблюдается при 0—400 *мг/л* Ce^{3+}. Ошибка определения ≤ 3%. Присутствие K^+, Na^+ и Cl^- не мешает определению; Ce^{4+}, NO_3^-, UO_2^{2-}, Hf, Zr, Th, Cu мешают. Допустимые кол-ва Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb и Y — 100—200 *мг/л*, а Eu и La — до 40 *мг/л*. Р. Моторкина

21167. **Аналитическая химия актиноидов. Палей П. Н.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 5, 647—664

Обзор методов (главным образом разработанных и используемых в СССР) отделения и определения U, Th, Np, Pu и Am. Л. Горин

21168. **Отделение галлия от цинка, меди, кобальта, никеля и железа методом ионного обмена. Зелянская А. И., Баусова Н. В.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 7, 51—53

Установлена возможность отделения Ga от Ni, Co, Zn и Cu ионообменным методом на основе использования амфотерных свойств Ga и способности Ni, Co, Zn и Cu образовывать устойчивые аммиачные комплексные соединения. К 100 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 15 *мл* конц. NH_4OH, 10 *мл* 2 н. NaOH и пропускают через колонку (диам. 1 *см*, высота 50 *см*) с катионитом СБС в Na-форме (катионит загружают на высоту 25 *см*; крупность зерен 0,25—0,5 *мм*) со скоростью 5 *мл/мин*. При этом Ga полностью переходит в фильтрат, Ni, Co, Zn и Cu количественно поглощаются катионитом. Катионит промывают пропусканием 100 *мл* р-ра, содержащего 10 *мл* конц. NH_4OH и 5 *мл* 2 н. NaOH. Фильтрат и промывные р-ры выпаривают до 25 *мл*, нейтрализуют 6 н. р-ром HCl до слабокислой р-ции по метиловому оранжевому и в полученном р-ре определяют Ga полярографически в присутствии 0,1 *M* р-ра салицилата Na. Fe в указанных условиях также количественно поглощается катионитом и отделению Ga от Ni, Co, Zn и Cu не мешает. Л. Горин

21169. **Титриметрическое и полярографическое микроопределение следовых количеств таллия. Поль, Кокес** (Die mikromaßanalytische und polarographische Bestimmung von Thalliumspuren. Pohl F. A., Kokes K.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 318—325 (нем.; рез. англ., франц.)

Дан крит. обзор методов выделения следовых кол-в Tl. Изучена экстракция Tl в эфир из среды HCl, HBr и HJ. Для выделения следовых кол-в Tl из металлич. Cd анализируемый образец растворяют в горячей HNO_3, выпаривают, остаток растворяют в 3 н. HBr и Tl экстрагируют изопропиловым эфиром. В полученном экстракте Tl определяют полярографически или титриметрически. При полярографич. определении Tl в качестве фона используют 6 н. NH_4OH; $E_{1/2}$ Tl лежит между 0,27 и 0,30 *в* (по литературным данным $E_{1/2}$ Tl 0,52 *в*). Чувствительность определения Tl в кадмии составляет 0,1—0,0001%. Для построения калибровочного графика используют р-ры $CdBr_2$, содержащие небольшие кол-ва ацетата Tl. Tl в эфирном экстракте после соответствующей обработки экстракта можно определить также йодометрич. титрованием; 1 *μл* 0,01 н. $Na_2S_2O_3$ соответствует 1,022 γ Tl. Определение Tl можно проводить в присутствии значительных кол-в Fe, Cu, Zn и других «дитизоновых», а также щел. и щел.-зем. металлов. Описанный метод дает возможность определять 1—1000 γ Tl и применим ко всем неорганич. и органич. материалам, содержащим Tl. Евг. Терентьева

21170. **Определение свинца методом амперометрического титрования с применением индикатора. Усатенко Ю. И., Виткина М. А.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 44—48

См. РЖХим, 1958, 4298.

21171. **Потенциометрическое титрование двухвалентного олова сульфатом четырехвалентного церия. Субраманьян** (Potentiometric titration of tin (II) with ceric sulphate. Subramanian N.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 8, B-375—B-376 (англ.)

Приведены результаты прямого титрования 0,0015—0,02 н. $SnCl_2$ (основной 0,15 н. р-р $SnCl_2$ готовили растворением металлич. Sn в HCl в атмосфере CO_2) 0,025 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ (титр устанавливали с помощью $K_4Fe(CN)_6$) в кислой среде (1 н.). Конечную

точку титрования определяли потенциометрически; изменение потенциала в конечной точке от +0,2 до +1,05 *в*. Титрование возможно даже при комнатной т-ре. Ошибка титрования равна ±1,0% при конц-ии Sn^{2+} 0,004—0,02 н. и значительно возрастает при конц-ии Sn^{2+} < 0,004 н. Точность титрования повышается при пропускании через титруемый р-р тока N_2 и при использовании для приготовления рабочих р-ров дистилл. воды, свободной от воздуха. Л. Горин

21172 **Комплексометрическое титрование олова в сплавах на основе меди. Киннунен, Веннерстранд** (EDTA titration of tin in copper base alloys. Kinnunen Jorma, Wennerstrand Bertil), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 34—35, 37 (англ.)

Описаны 2 метода определения Sn, основанные на связывании Sn^{2+} и Sn^{4+} в устойчивый при pH 1—6 комплекс с комплексоном III (I) и на последующем оттитровывании избытка I р-ром $Th(NO_3)_4$ (при pH 2) с индикатором ксиленоловым оранжевым (РЖХим, 1957, 44807) (1-й метод) или р-ром $(CH_3COO)_2Zn$ (при pH 5—5,5) с индикатором 3,3′-диметилнафтидин-ферроцианид-феррицианид (РЖХим, 1956, 25980) (2-й метод). При определении Sn в Sn-бронзах и пушечных металлах по 1-му методу 0,25 *г* образца растворяют в 3 *мл* конц. HCl в присутствии 5—10 капель 30%-ной H_2O_2, прибавляют 0,01 *M* р-р I в избытке (на 10 *мг* Sn требуется 8,5 *мл* 0,01 *M* р-ра I) и 20 *мл* насыщ. р-ра тиомочевины, прибавляют 2—5 *г* CH_3COONH_4 до pH 2 и 3 капли 0,2%-ного водн. р-ра ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток I 0,01 *M* р-ром $Th(NO_3)_4$ до перехода окраски р-ра из желтой в красную. Мешают Zr^{4+}, Bi^{3+}, Th^{4+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}; мешающее влияние Cu и Fe устраняется введением в титруемый р-р тиомочевины и аскорбиновой к-ты соответственно. Оксалат-, тартрат-, фтор- и дитиооксалат-ионы, а также 2,3-димеркаптопропанол образуют с Sn более устойчивые, чем с I, комплексы и могут быть использованы для маскирования Sn. $B(OH)_3$ демаскирует Sn из фторидного комплекса. При определении Sn в Sn-сплавах по 2-му методу 0,2 *г* сплава растворяют в 15 *мл* конц. HCl в присутствии 5—10 капель 30%-ной H_2O_2, прибавляют ~50 *мл* воды, кипятят для удаления Cl_2, охлаждают, разбавляют водой до 250 *мл* и перемешивают. К 25 *мл* полученного р-ра прибавляют 0,01 *мл* I в избытке, нагревают до кипения, разбавляют водой до 50 *мл*, охлаждают, прибавляют ~5 *г* CH_3COONH_4 до pH 5, 1 каплю ферри-ферроцианидного р-ра (смешивают 20 *мл* 10%-ного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ и 5 *мл* 1%-ного р-ра $K_4Fe(CN)_6$ и разбавляют до 100 *мл*) и 5 капель р-ра 3,3′-диметилнафтидина (0,3 *г* реактива растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH), титруют 0,01 *M* р-ром $(CH_3COO)Zn$ (определяют сумму металлов), прибавляют 5 *г* твердого NH_4F, нагревают до кипения, охлаждают и продолжают титрование 0,01 *M* р-ром $(CH_3COO)_2Zn$ (определяют Sn). Мешают Al и Ti. Л. Горин

21173. **Открытие титана с помощью сульфосалициловой кислоты и тетрафениларсониевой соли. Циглер, Глемзер** (Nachweis von Titan mit Sulfosalicylsäure und Tetraphenylarsoniumsalz. Ziegler Max, Glemser Oskar), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 1, 17—18 (нем.)

Описан метод, основанный на экстрагировании соединения тетрафениларсониевой соли (I) с Ti-солью сульфосалициловой к-ты (II) хлороформом из водн. р-ров. К анализируемому р-ру прибавляют несколько капель 10%-ного р-ра II, 15—20 *мг* I, буферный р-р (70 *г* CH_3COONa + 50 *мл* CH_3COOH на 500 *мл* воды) до исчезновения осадка (pH 4,6) и встряхивают с миним. кол-вом $CHCl_3$. По желтой окраске экстракта судят о присутствии Ti. Открываемый минимум 0,05 γ Ti при предельном разбавлении 1 : 20 000 000. Р. Ларина

21174. **Цветная реакция тория с кверцетином и схема отделения тория от мешающих ионов. Менис, Маннинг, Голдстейн** (Color reaction between thorium and quercetin and separation scheme for interfering ions. Menis Oscar, Manning D. L., Goldstein Gerald), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1426—1430 (англ.)

Кверцетин (3,3′,4′,5,7-пентаоксифлавон) (I) образует с Th(4+) желтый комплекс (Th : I = 1 : 2, константа неустойчивости ~$1{,}2 \cdot 10^{-10}$) с максимумом поглощения в области 420—425 *мμ*. Поглощение р-ров комплекса постоянно при 422 *мμ* при pH 2,7—3,5 и подчиняется закону Бера в интервале конц-ий Th(4+) 10—150 γ в 25 *мл*. Для определения Th(4+) в отсутствие мешающих в-в к 15 *мл* анализируемого р-ра (10—150 γ Th(4+)) прибавляют 10%-ный р-р Na_2CO_3 до pH 2,8—3,0, переносят р-р в колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 4 *мл* C_2H_5OH + 2 *мл* 0,1%-ного р-ра I в C_2H_5OH, разбавляют до метки водой и спустя 15 мин. фотометрируют при 422 *мμ* (р-р сравнения содержит адэкватные кол-ва используемых реактивов). Описан метод определения Th(4+) в присутствии PO_4^{3-}. А. Зозуля

21175. **Дробный метод открытия ванадия при помощи роданового железа. Золотавин В. Л., Огаркова А. Ф.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 60, 148—150

Описан новый дробный метод открытия V, основанный на обесцвечивании р-ра роданидного комплекса Fe(3+) в результате восстановления Fe(3+) присутствующими V(2+) и V(3+). 0,5—1 *мл* анализируемого р-ра подкисляют 2 н. р-ром HCl или H_2SO_4, добавляют на кончике ножа порошок цинка, взбалтывают (при этом V(5+) восстанавливается цинком до V(2+), который под действием O_2 воздуха окисляется в V(3+)) и отфильтровывают осадок. Фильтрат, содержащий V(2+) и V(3+), вводят в р-р роданидного комплекса Fe(3+) (0,5 *мл* 0,005%-ного р-ра $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ подкисляют несколькими каплями 2 н. HCl и прибавляют 1—2 капли 10%-ного р-ра NH_4SCN). В зависимости от кол-ва присутствующего V розовый р-р роданидного комплекса Fe(3+) сразу или через 1—3 мин. обесцвечивается. Чувствительность метода для чистых солей V соответствует 20—30 γ при предельном разбавлении 1 : 12 500, а в присутствии других элементов — понижается до 75 γ при предельном разбавлении 1 : 3700. Продолжительность открытия V 5—8 мин. Мешают Ti^{4+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и NO_3^-. Л. Горин

21176. **Колориметрическое определение молибдена в почвах и растениях. Добрицкая Ю. И.**, Почвоведение, 1957, № 3, 91—100 (рез. англ.)

Модифицирован роданидный метод определения Mo. Подробно изучено влияние способа разложения почвы, конц-ии HCl, Fe^{3+}, KSCN и NO_3^-, а также природы р-рителя. Установлено, что вместо сплавления пробы со смесью $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ в Pt-посуде более целесообразно применять разложение плавиковой к-той. Метод проверен при анализе различных образцов почв и растительных материалов. Чувствительность метода 0,5 γ Mo в 12,5 *мл* экстракта. Р. Хмельницкий

21177. **Исследование внутрикомплексных соединений уранила с β-дикетонами. IV. Спектрофотометрическое определение уранил-иона с β-дикетонами. Яманэ** (β ジケトン－ウラニルキレート化合物の研究 第4報. βジケトンによるウラニルイオンの比色定量 山根靖弘), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 4, 400—403 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод спектрофотометрич. определения UO_2^{2+} с β-дикетонами: бензоилацетоном (I), дибензо-

илметаном (II), изоникотилбензоилметаном (III) 2-фуроилбензоилметаном (IV), *о*-, *м*- и *п*-метоксидибензоилметаном (V), (VI) и (VII). Сняты спектры поглощения и изучено влияние pH, кол-ва реактивов и спирта на кривые поглощения. Калибровочные кривые сохраняют линейность в пределах (в скобках указаны соответствующие λ (макс.)): **IV** 0—120 γ (404 *мμ*), **VII** 0—150 γ (402 *мμ*), **III** и **VI** 0—160 γ (400 *мμ*), **II** 0—160 γ (395 *мμ*), **V** 0—180 γ (400 *мμ*), **I** 0—400 γ (375 *мμ*). К 5 *мл* р-ра урана известной конц-ии добавляют 1 *мл* 0,2%-ного спирт. р-ра соответствующего β-дикетона и доводят объем 99%-ным спиртом до 10 *мл*. Измеряют оптич. плотность при соответствующих λ (макс.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 10821.
В. Зеленцов

21178. **Определение марганца в силикомарганце бесстружковым методом. Медведева Г. А.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 129—131

Описаны 2 варианта бесстружкового определения Mn в силикомарганце. По 1-му варианту на очищ. поверхности стандартного и анализируемого образцов устраивают парафиновые ванночки диам. 5—8 *мм*, в которые помещают по 2 капли HF. По окончании растворения (5—7 мин.) в ванночки помещают по 2—3 капли воды и р-ры переносят капиллярной пипеткой в колбы емк. 100 *мл*, в которые предварительно наливают по 50 *мл* воды. Поверхности образцов в месте растворения промывают водой, перенося промывные воды в соответствующие колбы. Р-ры в колбах разбавляют водой до метки, перемешивают, отбирают из каждой колбы по 2 *мл* р-ра, прибавляют по 5 капель HNO_3 (1 : 1), по 5 капель 1%-ного р-ра $AgNO_3$ и горошину сухого $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают и колориметрируют в колориметре Эггертца на белом фоне матового стекла. По 2-му варианту в 2 колбы емк. 500 *мл* наливают по 300 *мл* воды, по 50 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,40) и по 10 *мл* 1%-ного р-ра $AgNO_3$ и нагревают до кипения. Пока происходит нагревание, в парафиновые ванночки на поверхности стандартного и анализируемого образцов помещают по 2 капли HF. По окончании растворения содержимое ванночек при помощи промывания переносят в нагретые р-ры в колбах, держа образцы над горлышком колбы. Затем в каждую колбу вводят по 50 *мл* 25%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают до кипения, охлаждают в проточной воде и титруют 0,03 н. р-ром Na_3AsO_3. Абс. ошибка определения Mn по 1-му и 2-му вариантам 3 и 1,5% соответственно. Оба варианта могут быть применены как маркировочные.
Л. Горин

21179. **Фотоколориметрическое определение марганца в жженой магнезии и меле. Богина Л. Л., Мартюхина И. П.,** Каучук и резина, 1957, № 8, 32—33

Разработан фотометрич. вариант ранее описанного персульфатно-кобальтового метода определения Mn (РЖХим, 1953, 663) и применен к анализу окиси Mg и мела. 5 *г* окиси Mg растворяют в 60 *мл* 12%-ной (по объему) H_2SO_4. 2 *г* мела обрабатывают в стакане, закрытом часовым стеклом, с помощью 60 *мл* 6%-ной (по объему) H_2SO_4 при кипячении в течение 15—20 мин. Полученные р-ры фильтруют и фильтр промывают кипящей водой (3—4 раза по 5—7 *мл*). К фильтратам прибавляют 1 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,70), 10 *мл* р-ра кобальто-никелевого катализатора (0,5 *г* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1,5 *г* $NiSO_4$ в 100 *мл* воды) и 10 *мл* свежеприготовленного р-ра $(NH_4)_2S_2O_8$, кипятят 2—3 мин., до устойчивой окраски MnO_4^-, выдерживают несколько минут на кипящей водяной бане до прекращения разложения $(NH_4)_2S_2O_8$, охлаждают в проточной воде, разбавляют до 100 *мл*, перемешивают и фотометрируют с зеленым светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения воду. Для построения калибровочного графика применяют р-ры $KMnO_4$ (0,1 *мг/мл* Mn), предварительно обесцвеченные добавлением H_2O_2. Результаты, полученные описанным методом, удовлетворительно совпадают с данными персульфатно-серебряного метода.
Л. Горин

21180. **Методы определения железа. Робише** (Méthodes de dosage du fer. Robichet O.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1957, A8, № 2, 257—324 (франц.; рез. англ., русск., нем.)

Обзор. Библ. 122 назв.
Ф. Судаков

21181. **Спектральный анализ раствора, нанесенного на бумагу в дуге постоянного тока. Мироне** (Analisi spettrochimica con l'arco a c. c. di soluzioni assorbite su carta. Mirone Paolo), Ann. chimica, 1957, 47, № 5, 526—529 (итал.)

Описан метод определения Co на спектрографе ARL (модель 6200) по аналитич. линиям Co 3453,50 — Pd 3421,24 Å. На бумагу ватман № 1 (7 × 80 *мм*) наносят 0,1 *мл* р-ра, содержащего 0,1—2 γ Co и 0,1 *мл* р-ра $PdCl_2$, содержащего 1 γ Pd. Бумагу с исследуемым пятном прикрепляют к поверхности графитового электрода диам. 2—3 *мм*, при помощи капли ацетонового р-ра ацетилцеллюлозы. Средняя ошибка анализа ±4,6%, воспроизводимость определения ∼ ±14%.
Н. Туркевич

21182. **Колориметрический метод определения никеля в продуктах медного производства. Красильникова Л. Н.,** Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 165—168

При фотометрич. определении Ni с помощью диметилглиоксима (I) для отделения Ni от Cu и других элементов методом экстракции вместо $CHCl_3$ использован CCl_4. 1 *г* шлака из шахтной печи или конвертера (либо 1 *г* пыли из шахтной печи, либо 0,2 *г* штейна) обрабатывают при нагревании последовательно с помощью 10 *мл* HCl (уд. в. 1,19), 5 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,4) и 5—10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1). Р-р выпаривают до появления паров H_2SO_4, прибавляют 50 *мл* воды, охлаждают, отфильтровывают $PbSO_4$ и нерастворимый остаток промывают 4—5 раз холодной водой, подкисленной серной к-той. Фильтрат и промывные воды соединяют, разбавляют водой до 100 *мл* и перемешивают. К аликвотной порции полученного р-ра (20 *мл* для шлаков из шахтных печей, 10 *мл* для шлаков из конвертера и пылей из шахтных печей и 5 *мл* для штейна) в делительной воронке емк. 50 *мл* прибавляют 5 *мл* 50%-ного р-ра лимонной к-ты, нейтрализуют аммиаком (по лакмусу), охлаждают в проточной воде, прибавляют 4 *мл* 1%-ного спирт. р-ра I, 3 *мл* CCl_4 и взбалтывают 1 мин. Экстрагирование повторяют еще 2—3 раза. К соединенным экстрактам, содержащим Ni и частично Cu, прибавляют 5 *мл* NH_4OH (1 : 50) и взбалтывают 1 мин. К аммиачному слою, содержащему только Cu, в делительной воронке прибавляют 2 *мл* CCl_4 и взбалтывают 1 мин. Слой CCl_4 присоединяют к основному экстракту, прибавляют 5 *мл* 0,5 н. HCl и взбалтывают 1 мин. Слой CCl_4 промывают 0,5 н. р-ром HCl (5 *мл*) и выбрасывают. Солянокислые р-ры соединяют, нагревают для удаления капель CCl_4, охлаждают, нейтрализуют 20%-ным р-ром NaOH (по лакмусу), добавляют избыток (1 *мл*) 20%-ного р-ра NaOH и 2,5 *мл* 3%-ного р-ра $(NH_4)_2S_2O_3$, перемешивают, прибавляют 2,5 *мл* 1%-ного спирт. р-ра I, перемешивают, разбавляют водой до 25 *мл* и через 5—7 мин. фотометрируют с синим светофильтром, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа. Для построения калибровочного графика используют р-р Ni^{2+} с конц-ией 0,01 *мг/мл*. Метод дает воспроизводимые и достаточно точные результаты и применим также для определения Ni в черновой меди.
Л. Горин

21183. **Объемный метод определения содержания никеля в катализаторных порошках. Добрынина**

О. Н., Богарева К. Г., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 40

Описан метод, основанный на комплексометрич. титровании Ni^{2+} в присутствии мурексида (I) в качестве индикатора. 2 *г* анализируемого порошка растворяют в HCl (1 : 1) при нагревании до кипения (нагревание продолжают до прекращения выделения газов), р-р охлаждают, разбавляют водой до 250 *мл* и перемешивают (если р-р мутный, то его фильтруют). Затем отбирают 10 *мл* полученного р-ра, добавляют 30 *мл* воды, 20 *мл* NH_4OH (1 : 5), немного I (смешивают 0,2 *г* I с 10 *г* NaCl) и титруют 0,1 н. р-ром комплексона III до перехода зеленой окраски р-ра в фиолетовую. Титр р-ра комплексона III устанавливают титрованием р-ра катализаторной соли с известным содержанием Ni. Результаты, полученные при определении Ni в медно-никелевых порошках, удовлетворительно совпадают с данными весового диметилглиоксимового метода. Преимущества описанного метода: сокращается продолжительность анализа (на 1—1,5 часа), удешевляется его стоимость и не требуется применения дефицитных беззольных фильтров и фарфоровых тиглей. Метод применим также для определения Ni в отработанных катализаторах. Л. Г.

21184. **Обнаружение микроколичеств углерода в органических и неорганических соединениях разложением при помощи магния. Юречек** (Mikro-Nachweis des Kohlenstoffes in organischen und anorganischen Verbindungen mittels Magnesiumaufschlusses. Jureček M.), Mikrochim. acta, 1955, № 5-6, 1088—1089 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 48323.

21185. **Количественная спектроскопия в инфракрасной области спектра. II. Определение содержания окиси углерода в газовых эталонах. Мурё, Шовен, Трюффер, Лебб** (Spectographie infrarouge quantitative. II. Détermination de la teneur en oxyde de carbone des gaz dits étalons. Moureu Henri, Chovin Paul, Truffert Louis, Lebbe Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1155—1161 (франц.)

Для определения содержания CO в газах необходимо иметь эталоны для широкой области конц-ий. Имеющиеся в продаже газовые эталоны часто не могут быть использованы из-за недостаточно точной дозировки компонентов смеси. Разработан метод более точного определения содержания CO в эталонах по ИК-спектрам. Описано устройство для введения точно измеренных объемов газов при фиксированной т-ре. Смеси газов вводятся затем в прибор с автоматич. регистрацией ИК-излучения. Ошибка определения CO ~1%. Этот способ составления газовых смесей и их анализа применим и к другим газам, обладающим характерными ИК-спектрами. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 51577. В. Истомина

21186. **Фотометрическое определение кремния. Тарутани** (ケイ素の比色定量. 樽谷俊和), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 6, 396—398 (японск.)

Обзор. Библ. 67 назв. Ф. Судаков

21187. **Газометрическое определение азидов с помощью двойного нитрата аммония и четырехвалентного церия. Мидзусима, Нагаяма** (アジ化物の微量定量法. 水島容二郎, 長山征悦), 東京工業試験所報告, Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govet Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1956 51, № 8, 320—322 (японск.; рез. англ.)

Описан газометрич. метод определения малых кол-в азидов, основанный на измерении кол-ва N_2, который выделяется в результате взаимодействия азидов с $Ce(NO_3)_4 \cdot NH_4NO_3$. 10 *мг* растворимых или нерастворимых азидов определяют с ошибкой ±0,1%. Метод высокоспецифичен и позволяет производить определения быстро и надежно при небольшом числе манипуляций. Продолжительность определения 30 мин. Резюме автора

21188. **Быстрое определение фосфина в воздухе. Нелсон, Милун** (Rapid determination of phosphine in air. Nelson J. P., Milun A. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1665—1666 (англ.)

Определенный объем анализируемого воздуха, содержащий PH_3 (1 ч. на биллион ч. воздуха), пропускают через трубку с силикагелем, пропитанным р-ром $AgNO_3$, который восстанавливается при взаимодействии с PH_3, окрашивая силикагель в темный цвет. Длина окрашенного столбика пропорциональна конц-ии PH_3 в пределах 0,02—0,21 *мг*. Воспроизводимость результатов ±5%. Мешают арсин, стибин и H_2S. Н. Чудинова

21189. **Полярографическое определение следовых количества мышьяка в минералах. Вань Чжэнь** (礦石中微量砷的極譜法測定. 萬禎), 廈門大學學報, Сямэнь досюэ сюэбао. Цзыжанькэсюэбань. Acta scient. natur. Univ. amoensis, 1957, № 1, 130—140 (кит.; рез. англ.)

Описан метод, при котором полярографирование As производят на фоне 2 н. H_2SO_4 — 1 н. NaCl в присутствии равного объема C_2H_5OH. Fe^{3+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+} и другие ионы не мешают; хорошие результаты получаются без предварительного отделения указанных ионов. В присутствии NaCl и C_2H_5OH наблюдается одноступенчатая волна при —0,68 *в* и предельный ток быстро достигает постоянного значения. При применении этого метода для определения As в Cu- и Fe-рудах получены удовлетворительные результаты. Резюме автора

21190. **Титриметрический способ определения висмута в присутствии фосфатов, сульфатов, оксалатов, салицилатов и тяжелых металлов. Щиголь М. Б.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 481—484 (рез. англ.)

Описан алкалиметрич. метод определения Bi в присутствии SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, салицилатов и тяжелых металлов (Zn, Ag, Fe, Al, Co, Pb и др.). К кипящему анализируемому р-ру (~0,5 н. по HNO_3) прибавляют избыток ~0,1 н. Na_2HPO_4 и кипятят, осадок $BiPO_4$ отфильтровывают, промывают, растворяют в 10—15 *мл* ~0,1 н. H_2SO_4 в присутствии 0,5 —1,0 *г* KJ, кипятят, прибавляют ~0,4 н. $Na_2C_2O_4$ до обесцвечивания, 5 *г* KCl, охлаждают и титруют выделившуюся свободную к-ту 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии метилового красного. Затем к оттитрованному р-ру приливают избыток 0,1 н. NaOH, кипятят 2—3 мин, охлаждают и избыток NaOH оттитровывают 0,1 *н.* р-ром H_2SO_4 по фенолфталеину. По разности определяют кол-во Bi. Описан также быстрый метод отделения Bi от Pb: к смеси солей Bi и Pb прибавляют 5—10 *мл* 11%-ного насыщ. р-ра K_2SO_4 и 1 *г* KJ, перемешивают, через 10 мин. фильтруют, отбирают 25 *мл* фильтрата, прибавляют 0,4 н. $Na_2C_2O_4$ и титруют 0,1 н. р-ром NaOH по метиловому красному. Максим. ошибка определения ⩽0,8 абс. Р. Моторкина

21191. **Метод определения валового количества серы в почвах, минералах, растениях и органических соединениях. Айдинян Р. Х.** Почвоведение, 1957, № 9, 49—59 (рез. англ.)

Описан метод колич. извлечения S из почв, минералов, растений и органич. соединений, основанный на нагревании исследуемого материала с $KClO_3$, который при этом разлагается с выделением O, идущего на окисление S до растворимого SO_4^{2-}. 1—1,5 *г* тонко измельченного S-содержащего материала, 2 *г* $KClO_3$ и 8 *г* чистого песка (для умеренного протекания р-ции) помещают в кварцевую пробирку (длина 18 *см* и диам. 2,5 *см*), которую посредством стеклянной труб-

ки соединяют с другой пробиркой из простого стекла, служащей приемником. Приемник более чем до половины наполняют водой и прибавляют 1—2 капли 30%-ной H_2O_2. Каучуковая пробка пробирки-приемника должна иметь отверстие для выхода образующихся газов. Сжигание смеси проводят на сильном пламени газовой горелки, начиная нагревание с конца кварцевой пробирки, и продолжают до прекращения вспышек и выделения пузырьков ($\sim$10 мин.). После окончания сжигания в остывшую кварцевую пробирку вводят 2—3 капли конц. HCl и туда же переливают жидкость из пробирки-приемника, перемешивают и фильтруют через воронку с плотным фильтром. Осадок промывают 0,1 н. р-ром KCl до получения общего объема фильтрата 250—250 *мл*. Фильтрат с промывной жидкостью подкисляют и осаждают SO_4^{2-} 10%-ным р-ром $BaCl_2$. Если по какой-нибудь причине в результате сожжения остаются черные несгоревшие комочки, то содержимое пробирки вместе с песком переносят в фарфоровую чашку, добавляют 0,2 *г* $KClO_3$, несколько капель HCl и выпаривают на водяной бане досуха, повторяя эту операцию несколько раз, или обрабатывают 1—2 раза по 2—3 *мл* 30%-ной H_2O_2. Описанный метод универсален, быст, прост, не требует сложной аппаратуры и дает надежные результаты. Л. Г.

21192. **Ультрамикрометод для определения сульфидов в воздухе.** Джейкобс, Брейвертан, Хохгейзер (Ultamicrodetermination of sulfides in air. Jacobs Morris B., Braverman M. M., Hochheiser Seymour), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1349—1351 (англ.)

H_2S и другие сульфиды в воздухе при конц-ии $1:10^9$ определяют протягиванием анализируемого воздуха через щел. суспензию гидроокиси Cd (4,3 *г* $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ растворяют в воде, прибавляют 0,3 *г* NaOH и разбавляют до 1 *л* водой). Р-р гидроокиси Cd одновременно служит для предотвращения окисления поглощенных сульфидов отбираемым для анализа воздухом. Скорость и продолжительность протягивания при конц-ии $< 20:10^9$ составляют 28,3 *л/мин* и 30 мин., а для конц-ий $\geqslant 20:10^9$ 2,83 *л/мин* и 15 мин. соответственно. Кол-во поглощенных сульфидов затем определяют фотометрически — методом метиленовой сини. В. Парбузин

21193. **Уточнение методики определения фтора в продуктах цинкового и свинцового производства.** Красильникова Л. Н., Милаев С. М., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 169—171

Установлено, что в результате предварительного обжига анализируемых продуктов цинкового и свинцового производств при 800° часть F улетучивается и поэтому при последующем определении F получаются неправильные результаты. Для окисления сульфидной S вместо операции обжига применено сплавление навески с Na_2O_2. 0,5—1 *г* пробы сплавляют в Fe-тигле с 5—6 *г* Na_2O_2 при 550—600°, плав выщелачивают водой, р-р нейтрализуют серной к-той и доводят кислотность р-ра до 1 : 1 по H_2SO_4. Отгоняют F, дистиллат нейтрализуют р-ром NaOH до щел. р-ции, упаривают до 20—30 *мл* и разбавляют до 50 или 100 *мл*. К аликвотной порции полученного р-ра (0,1—0,2 *мг* F) в цилиндре для колориметрирования прибавляют 5 *мл* р-ра перекисного сульфата Ti (0,1 *мг/мл* Ti) и определяют F колориметрич. титрованием. При определении F в Zn-концентрате, Pb-пыли, окиси Zn, Zn-пыли и Zn-кеке получены воспроизводимые результаты. Л. Горин

21194. **Улучшенный метод определения фторидов с помощью цирконий-эриохромцианина R.** Тетчер (Modified zirconium-Eriochrome Cyanine R determination of fluoride. Thatcher L. L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1709—1712 (англ.)

Улучшенный спектрофотометрич. метод определения F^- в природных и загрязненных водах с помощью цирконий-эрихромцианина R позволяет определить до 3 γ/*мл* F. Оптич. плотность измеряют при 540 *мμ*. Температурная ошибка минимальна. SO_4^{2-} предварительно осаждают в форме $BaSO_4$. Присутствующие в р-ре окислители восстанавливают добавлением твердого тиосемикарбазида. Фосфаты в сильнокислой среде (pH $\sim$0,25) не мешают. Н. Чудинова

21195. **Метод определения йода в природных водах.** Беляева Е. Н. Гигиена и санитария, 1957, № 6, 72—74

Анализируемую воду нейтрализуют 0,1 н. р-ром K_2CO_3 до слабощел. р-ции по фенолфталеину, упаривают до 20—25 *мл* и переносят в прибор для отгонки J_2, состоящий из круглодонной колбы емк. 150—200 *мл* со впаянной капельной воронкой (10 *мл*) и холодильником (20 *см*). Нижний конец форштосса холодильника опускают в приемник с поглотительным р-ром (1 *мл* 0,1 н. Na_2SO_3 и 1 *мл* 0,1 н. K_2CO_3), в перегонную колбу добавляют 10 *мл* насыщ. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), кипятят 15—20 мин., прекращают нагревание, добавляют небольшими порциями около 20 *мл* насыщ. р-ра $H_2C_2O_4$ (для восстановления JO_3^-) и продолжают отгонку J_2 еще 20—25 мин. Для йодометрич. определения J дистиллат упаривают до 5—10 *мл*, добавляют по каплям 0,25 н. $KMnO_4$ до розовой окраски, нагревают 5 мин. на водяной бане, нейтрализуют 2 н. р-ром H_2SO_4 (по лакмусу), снова нагревают 5 мин., добавляют несколько капель 1 н. $NaNO_2$ (для удаления избытка $KMnO_4$) и 1 *М* р-р мочевины (для удаления избытка $NaNO_2$), упаривают до 2—3 *мл*, охлаждают, добавляют 0,1 *мл* 0,2%-ного р-ра KJ и выделившийся J_2 оттитровывают 0,001 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Для колориметрич определения J дистиллат упаривают до 3—4 *мл*, переносят в колориметрич пробирку емк. 10—15 *мл*, добавляют 1 н. H_2SO_4 до кислой р-ции (по лакмусу), воду до 5 *мл*, 0,1 *мл* CH_3Cl_3 и 0,5 *мл* 1 н. $NaNO_2$, встряхивают и через 10 мин. окраску слоя $CHCl_3$ сравнивают со шкалой стандартной серии р-ров, приготовленных аналогичным образом. Описанный метод отделения J значительно превосходит другие методы по быстроте и легкости выполнения. Р. Моторкина

21196. **Обзор работ ВНИИцветмета в области рационального анализа.** Христофоров Б. С., Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та цветн. мет., 1956, № 1, 207—224

Описан рациональный анализ (качеств. или колич. определение форм соединений интересующих элементов в исследуемом объекте) руд и продуктов обогащения на соединения Pb, шлаков Pb-плавки на соединения Pb и Fe, продуктов цинкового произ-ва на соединения Zn и шлаков Cu-плавки на соединения Pb, Zn и Cu. Л. Горин

21197. **Обзор новых методов контроля в металлургической промышленности.** Ляликов Ю. С., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 11—21

Библ. 91 назв. Ф. Судаков

21198. **Применение спектрографа при контроле работы доменной печи. I. Анализ шлаков и окалины.** Зоммакаль, Порта (Lo spettrografo al servizio del controllo dell'alto forno. Sommacal Bruno, Porta Antonio), Metallurgia ital., 1957, 49, № 6, 449—456 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Анализируемый шлак смешивают с плавнем и окисью Co, плавят, измельчают, смешивают с графитом и прессуют в таблетки при давл. 8000 *кг/см*^{2}. Окалину смешивают с графитом и помещают в отверстие угольного электрода. Спектр возбуждают в дуговом разряде постоянного тока и фотографируют на дифракционном спектрографе ARL. При анализе окали-

ны градуировочные графики строят в координатах $\lg(J_{ан}J/_{ср})$, $\lg C_{ан}/C_{Fe}$. Аналитич. линии (в А): Si 2519,2 — Co 2517,8, Al 2567,9 — Co 2567,3, Mn 2576,1 — Co 2567,3, Mg 2776,6 — Co 2764,1, Ca 3006,8 — Co 3013,6, Si 2435,1 — Fe 2457,59, Mg 2779,8 — Fe 2759,82, Cu 3273.9 — Fe 3286,75, Al 2660,3 — Fe 2662,06, Mn 2933,06— Fe 2926,56, Ca 4302,5 — Fe 4315,09. Г. Кибисов

21199. **Колориметрический метод в применении к анализу железных сплавов. Д ы м о в А. М., Щ е л к у н о в а А. Н.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. Укр. респ. правл., 1956, 4, 32—37. Выступления, 38

См. РЖХим, 1957, 44849.

21200. **Определение примесей в окисях самария и европия. Б р у к л ь, Р о с м а н и т** (Die Bestimmung von Verunreinigungen in Samarium- und Europiumoxyden. B r u k l A., R o s s m a n i t h K.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 569—577 (нем.)

Описано определение малых кол-в Sm в европии, Nd и Eu в самарии методом эмиссионного спектрального анализа. 5 *мг* пробы смешивают с углем в отношении 1 : 1 и помещают в отверстие анода. Спектр возбуждают при 6*а* и фотографируют на спектрографе Хильгера Е 478 со стеклянной призмой. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_{ан}/I_{ср}$, $\lg C$ с учетом фона. Остаточные загрязнения в основе для эталонов определяют методом добавок. Для определения Sm в европии применяют пару линий Sm 4424,35 — Eu 4426,4 A. Для конц-ии 0,007% Sm_2O_3 в чистой Eu_2O_3 ошибка составляет $\leqslant 9\%$. Nd в самарии определяют по линиям Nd 4303,57 — Sm 4299,34 и Nd 4012,25 — Sm 4011,72 A с ошибкой $\leqslant 7,4\%$. Для конц-ий $\sim$ 0,001% Eu_2O_3 в Sm_2O_3 рекомендуются линии Eu 4129,73 — Sm 4128,10 A, при определении до 0,05% Eu_2O_3 наиболее пригодны линии Eu 3930,51 — Sm 3931,16 A. Ошибка анализа $\leqslant 7\%$. Линии Eu 4129,73 — Sm 4129,24 A служат для определения до 0,1% Eu_2O_3. Миним. определяемые конц-ии Sm_2O_3, Nd_2O_3 и Eu_2O_3 равны соответственно 0,005, 0,01 и 0,001%. А. Немодрук

21201. **К вопросу о разложении силикатов действием фтористого аммония. Т а н а н а е в Н. А., С м ы ш л я е в С. И.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 101—106

Показана возможность разложения большинства силикатов (39 из 42 испытанных типов) действием NH_4F. Установлено, что полнота разложения силикатов действием NH_4F вполне достаточна для качеств. анализа силикатов. Проба мелкорастертого силиката $\sim$ 0,1 *г*, смешанная в Pt-тигле с 5-кратным избытком порошка NH_4F, при 300—400° разлагается в течение 2—3 мин. Повторная обработка фторидом аммония, не увеличивая значительно времени, ведет к более полному разложению. Для получения наиболее точных результатов обработку фторидом аммония в пределах 10—15 мин. можно производить несколько раз. Л. Горин

21202. **Спектральное определение Al, Ti, Fe, Ca, Mg и Mn в силикатах. Р а ш т о н, Н и к о л с** (A spectrographic scheme for the determination of Al, Ti, Fe, Ca, Mg, and Mn in silicates. R u s h t o n B. J., N i c h o l l s G. D.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 4, 287—296 (англ.)

Описан метод определения значительных конц-ий Al, Ti, Fe, Ca, Mg и Mn в рудах. Ввиду различной летучести элементов используют 2 внутренних стандарта: Sr и Y. При определении Fe, Mg, Ca и Mn образец смешивают с $SrCO_3$ и угольным порошком в соотношении 1 : 1 : 6, а при определении Al и Ti — с Y_2O_3 и углем в соотношении 1 : 0, 23 : 10. Смеси растирают в агатовой ступке до 100 меш. Отверстие угольного электрода диам. 0,32 *мм* и глубиной 6 *мм* плотно набивают полученной смесью. Спектры возбуждают в аноде дуги до полного испарения пробы (4 мин.). Для уменьшения разбрасывания в-ва анод нагревают перед зажиганием дуги до 105—110° и силу тока при поджиге устанавливают 3 *а*, после чего в течение 10 сек. увеличивают ток до 7 *а*. Величину аналитич. промежутка поддерживают $\sim$8 *мм*. Аналитич. линии (в А) и пределы конц-ий (в % в скобках): Ca 3158,9 (0,5—10), Ca 3179,3 (1,8—18), Mn 2801,1 (0,025—0,15), Fe 2929,0 (1,9—11), Fe 2947,9 (0,7—2), Mg 2779,8 (0,4—15), Mg 2795,5 (0,05—0,4); линия сравнения Sr 2931,8, Al 2652,5 — Y 2948,4 (8—25), Ti 3088,0 — Y 3086,9 (0,5—2,0). Графики, построенные по эталонным смесям из окислов и по проанализированным образцам руд, совпадают. Отклонение результатов от среднего значения при 3-кратной съемке спектров колеблется от 2,5 до 3,5% (относительных) для всех элементов. Б. Львов

21203. **Исследования разложения пирита в угле при воздействии разбавленной азотной кислоты. Ш м у к Е. И.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 8, 126—128

Изучением твердых продуктов окисления пирита в угле под микроскопом установлено, что одним из конечных продуктов взаимодействия пирита в разб. HNO_3 является элементарная S. Образование элементарной S в угле, так же как и в чистом пирите, наблюдается при 20—103° и конц-ии HNO_3 5—20%; кол-во элементарной S растет с увеличением продолжительности обработки и повышением т-ры опыта. Наличие элементарной S в конечных продуктах р-ции приводит в ряде случаев к ощутимым ошибкам определения содержания пиритной и органич. S в углях. Л. Горин

21204. **Методика определений никеля, бора и фтора в никелевом борфтористоводородном электролите. Н е с м е я н о в а К. А.**, Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 55—60

Описаны методики определения общего содержания Ni и B, а также методика определения F в форме BF_4^- и, с некоторым приближением, в форме BF_3OH^-. Ni определяют титрованием щел. р-ром диметилглиоксима, а B — титрованием р-ром NaOH по фенолфталеину после предварительного разрушения борфтористоводородных комплексных анионов и выделения свободной борной к-ты. Определение F в форме BF_3OH^- основано на оттитровывании HCl, выделяющейся в эквивалентном BF_3OH^- кол-ве на холоду по р-ции $Ni(BF_3OH)_2 + 3CaCl_2 + 4H_2O = 2H_3BO_3 + 3CaF_2 + NiCl_2 + 4HCl$ (разложение BF_4^- на холоду протекает медленно). Определение F в форме BF_4^- основано на оттитровывании HCl, выделяющейся в эквивалентном BF_4^- кол-ве при кипячении по р-ции $Ni(BF_4)_2 + 4CaCl_2 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 4CaCl_2 + NiCl_2 + 6HCl$. Практически определение F в форме BF_3OH^- сводится к титрованию аликвотной порции электролита р-ром NaOH по метиловому красному на холоду после добавления $CaCl_2$, а определение F в форме BF_4^- — к титрованию того же р-ра щелочью после кипячения. Л. Горин

21205. **Исследование некоторых вопросов пробирного анализа с применением радиоактивных изотопов в качестве индикаторов. Ф р и д м а н И. Д.**, Тр. Н.-и. горноразвед. ин-та «Нигризолото», 1957, вып. 24, 151—154

С помощью радиоактивных изотопов Ag^{110} и Au[illegible] изучено влияние качества капелей на величину потерь Ag и Au в процессе купелирования. Установлено, что потери Ag на капелях из цемента значительно больше потерь Ag на магнезитовых и костяных капелях, независимо от рецепта их изготовления; наименьшие потери Ag наблюдаются на магнезитово

цементных капелях с 15% цемента и на магнезитовых капелях с жидким стеклом. Капели из магнезитового кирпича дают меньшие потери, чем капели из магнезитового металлургич. порошка. Наименьшие потери Ag получаются на капелях, изготовленных из тонкоизмельченного материала. Только глубокие капели (глубина чашки 8—13 *мм*) позволяют в наибольшей мере снизить потери Ag при купелировании; наименьшие потери получаются на капелях с центральным углублением чашки. Снижение практич. потерь Ag на глубоких капелях происходит главным образом за счет увеличения засады неблагородных металлов в Ag-корольках, а также уменьшения потерь вследствие всасывания капелью. Изменение т-ры муфеля даже в пределах 20—30°, а также расположение капелей в муфеле оказывают существенное влияние на величину потерь Ag при купелировании.

Л. Горин

21206. **Анализ смесей D_2O-H_2O с помощью интерферометра. Намба, Хаттори** (干渉計による重水濃度の測定. 難波進, 服部昌男), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 2, 87—91 (японск.; рез. англ.)

Для анализа смесей H_2O-D_2O использован интерферометр Райкена. Поскольку результаты измерений сильно зависят от т-ры, прибор помещают в воздушный термостат при 20 ± 0,5°. Ячейка интерферометра имеет длину 0,5 *см* и предназначена для определения до 6 мол.% D_2O. Точность измерений 0,1 мол.%.

Н. Полянский

21207. **Метод растирания в приложении к анализу вод. Кюрегян Э. А.** В сб.: Вопр. геол. и гидрогеол. АрмССР, Ереван, АН АрмССР, 1956, 216—218

Метод растирания применен для определения Mo, Cu, Ni, Mn, Fe(3+) и Fe(2+) в рудничных водах. 50—200 *мл* анализируемой воды выпаривают и в сухом остатке производят определение. Чувствительность определения (в *г/л*): для Mo 0,0003, Cu 0,0001, Fe(3+) 0,0004, Ni тысячные доли %, Mn сотые доли %. Метод особенно удобен в полевых условиях.

М. Жукова

21208. **Экспресс-метод анализа на отсутствие влаги в сыпучих инертных гидрофобных веществах. Ротенберг Б. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1133—1134

Описан экспресс-метод качеств. определения влаги в сополимерах стирола с дивинилбензолом (размеры частиц 0,25—2 *мм*), получающихся в процессе синтеза ионитов. В цилиндр емк. 10 *мл* всыпают 1—2 *мл* сополимера (после сушки), вставляют термометр и заливают 3-кратным (по объему) избытком конц. H_2SO_4. В присутствии влаги в сополимере вследствие термич. эффекта разбавления H_2SO_4 поднимается т-ра. Метод достаточно точен и фиксирует содержание < 0,5% влаги.

Л. Горин

21209. **Определение щелочности в окрашенных вытяжках. Юник Ш. М.**, Почвоведение, 1957, № 9, 122—124 (рез. англ.)

Для определения щелочности в окрашенных водн. вытяжках применен иономер типа КФВ-И1, состоящий из двух основных частей: прибора для измерения э.д.с. цепи с градуированной в pH шкалой и двух электродов: хлор-серебряного и чашечного сурьмяного, являющегося резервуаром для исследуемой вытяжки. Для установления эквивалентных точек на шкале прибора, соответствующих нормальным карбонатам (8,05 в ед. pH) и общей щелочности (4,2), используют р-р Na_2CO_3. При определении щелочности почвенную вытяжку, приготовленную на освобожденной от CO_2 (кипячением) воде, фильтруют через промытый фильтр (фильтровальную бумагу обрабатывают 1%-ной HCl и отмывают водой до отрицательной р-ции на Cl^-), отбирают 25 *мл* вытяжки, помещают в чашечный электрод иономера и титруют 0,02 н. р-ром HCl сначала до pH 8,05 (определение нормальных карбонатов), а затем до pH 4,2 (определение общей щелочности). Метод дает воспроизводимые результаты.

Л. Горин

21210 К. **Качественный анализ неорганических веществ. Бильц. Изд. 13-е, перераб. Фишер** (Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe. Biltz Wilhelm. 13. verb. Aufl. Fischer Werner. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1957, XII, 189 S., ill., 10.50 DM) (нем.)

21211 К. **Лабораторное руководство по качественному неорганическому полумикроанализу. Томпсон** (A laboratory manual of semi — micro inorganic qualitative analysis. Thompson Eric Tattersall. London, Edward Arnold, 1957, 48 pp., ill., 4 sh.) (англ.)

21212 К. **Химический анализ минерального сырья. Выпуск 12. Дифференциальный термический анализ. Элнаш, Штёвик, Заградник** (Chemicke rozbory nerostných surovin. Seš. 12. Diferenční thermická analysa. Eliáš Mojmír, Št'ovík Miroslav, Zahradník Lubomír. Praha, ČSAV, 1957, 154 s., il., 7.54 Kčs.) (чешск.)

21213 К. **Анализ гальванических ванн и других растворов для обработки поверхности металлов. Лангфорд. Перев. с англ.** (Die Analyse galvanischer Bäder und anderer Lösungen zur Oberflächenbehandlung von Metallen. Langford Kenneth E. Übers. aus dem Engl. Saulgau/Wttbg., Leuze, 1957, 354 S., ill., 48.— DM) (нем.)

21214 Д. **Применение ионообменной хроматографии в техническом анализе металлургического производства. Даценко О. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Новочерк. политехн. ин-т. Новочеркасск, 1957

21215 Д. **Применение потенциометрического метода. Аргентометрическое определение следовых количеств CN^- в растворах. Автоматический метод определения этого иона в воздухе. Пюрпан** (Application d'une méthode potentiométrique. Au dosage par argentimètrie des traces de CN^- en solution. Au dosage automatique d'une atmosphère de cet ion. Purpan Jean. Thèse, doct. sci. phys., Fac. Sci. Marseille. Univ. Aix-Marseille. Gap, Impr. Louis-Jean, 1955, 66 p., ill.) (франц.)

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

21216. **К вопросу об органическом капельном анализе. Фейгль, Амарал, Жентил** (Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse. Feigl F., Amaral J. R., Gentil V.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 726—735 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано 6 новых капельных р-ций для открытия органич. соединений: 1. Мочевины путем обработки 0,5 н. р-ром NaClO в присутствии 20%-ного р-ра NaOH и конденсации полученного N_2H_4 с салициловым альдегидом, ведущей к образованию салицилальдазина с желто-зеленой флуоресценцией в УФ-свете (открываемый минимум (ОМ) 0,5 γ). 2. *о*- и *п*-Динитробензолов путем их восстановления фенилгидразином соответственно в разб. р-ре NaOH и в присутствии $MgCO_3$ до окрашенных хиноидных продуктов (ОМ соответственно 0,2 и 1 γ). 3. Азотистых эфиров на основе р-ции с реактивом Грисса (ОМ 0,2—10 γ алкилнитрита). 4. Сульфосалициловой к-ты путем нагревания пробы с KNO_3 при 100° и обнаружения образующихся

HNO_2 и HNO_3 при помощи р-ра N,N'-дифенилбензидина в конц. H_2SO_4 (ОМ 3,5 γ, салициловая к-та не мешает). 5. Нитратов органич. оснований путем пиролиза до HNO_2 и HNO_3, обнаруживаемых в паровой фазе при помощи р-ра N,N'-дифенилбензидина (ОМ 2,5 γ нитрата кофеидина). 6. Сильных и средних органич. к-т (моно-, ди- и трихлоруксусной, монобромуксусной, щавелевой, малоновой, малеиновой, яблочной, миндальной) на основе выделения HNO_3 при нагревании с KNO_3 до 100°. Т. Леви

21217. Использование парофазной хроматографии для быстрого анализа смеси растворителей. Перо (Utilisation de la chromatographie en phase vapeur pour l'analyse rapide de mélanges de solvants. Peyrot Pierre), Chimie et industrie, 1957, 78, № 1, 3—8 (франц.; рез. англ., исп.)

Для заполнения колонки (К) длиной 2 *м* и диам. 0,6 *см* применяют смесь 1 вес. ч. пентахлордифенила + 2 вес. ч. целита 545 или смесь 1 ч. силиконового масла Родорзил 47 *V* 300 (I) + 2 ч. целита 545. Если в качестве неподвижной фазы применяют I, то внутренним стандартом при анализе смеси метанола, метилформиата, этилформиата, метилацетата, ацетона и этанола служит изопропилформиат. Разделение проводят при 40°. Результаты анализа воспроизводятся в пределах 0,5%; продолжительность анализа < 45 мин. При разделении смеси бензола, этилового эфира, этанола и хлороформа пользуются двумя одновременно работающими хроматографич. приборами. Разделение проводят при 80° и определяют эфир и этанол на К, заполненной трикрезилфосфатом. Во 2-й К, служащей для определения $CHCl_3$ и C_6H_6, в качестве неподвижной фазы применяют I. В этих анализах внутренним стандартом служит толуол. Н. П.

21218. Техника гидрирования микронавесок летучих соединений. Энгельбрехт (Microhydrogenation sample technique for volatile compounds. Engelbrecht R. M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1556—1557 (англ.)

При помощи тонкого шприца вводят исследуемую жидкость во взвешенный капилляр длиной ~ 55 *мм* для определения т-ры плавления, имеющий метку на расстоянии ~ 18 *мм* от запаянного конца. Капилляр заполняют до метки, после чего быстро запаивают на сильном пламени и снова взвешивают. Капилляр помещают в колбу, надевают на него стеклянный защитный колпачок, доходящий до метки, и колбу присоединяют к прибору для гидрирования. Через отросток в стенке колбы вставляют на резинке стеклянную палочку, достающую до защитного колпачка. Оттянув палочку, ударяют ею по колпачку, последний переламывает капилляр, и исследуемая жидкость поступает в колбу, куда из бюреток подается водород. Описанным способом можно гидрировать навески в-ва до 30 *мг*. Точность метода ~ 2%. Д. Васкевич

21219. Прямое определение кислорода в органических соединениях. Шефт, Кац (Direct determination of oxygen in organic compounds. Sheft Irving, Katz Joseph J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1322—1325 (англ.)

Метод заключается в разложении органич. в-ва продуктами распада BrF_2SbF_6 и измерении кол-ва выделившегося O_2. Порошкообразный BrF_2SbF_6 предварительно нагревают 5 час. в Ni-сосуде, непрерывно встряхивая его, при 500° и давл. 215 *мм* рт .ст. После продувки сухим азотом и охлаждения прибавляют навеску исследуемого в-ва и нагревают при встряхивании в тех же условиях. По охлаждении измеряют кол-во неконденсирующихся газов и для поглощения O_2 пропускают их через трубку с медью. Вторично измеряют объем и по его уменьшению определяют кол-во O_2. Метод применим для анализа твердых, жидких и газообразных в-в. Кислород определяется с точностью до 1% в спиртах, эфирах, алифатич. и ароматич. кислотах, кетонах, фенолах, эфирах фосфорной к-ты, сульфонах и содержащих азот органич. соединениях, в которых N не связан непосредственно с O. Приведена схема аппаратуры. Д. Васкевич

21220. Микродистилляция аммиака в методе Кьельдаля. Дитрих, Врис (La micro destilación del amoníaco en el método de Kjeldahl. Dittrich Q. I. Simón, Vries Juan X. de), pR, 1955, 5, № 4, D78—D83 (исп.; рез .англ.)

Для отгонки NH_3 при определении 1—20 *мг* N по Кьельдалю рекомендуется пользоваться прибором для микродистилляции; в приемник вводят 5 *мл* 4%-ного р-ра H_3BO_3, 5 капель р-ра индикатора (смесь, 5:1, 0,2%-ных спирт. р-ров бромкрезолового зеленого и метилового красного). В дистилляционную колбу добавляют по 5 *мл* р-ра NaOH (100 *г* в 200 *мл*) на каждый *мл* использованной H_2SO_4; при употреблении в качестве катализатора разложения Hg добавляют 10 *г* $Na_2S_2O_3$. Дистилляцию NH_3 ведут со скоростью 4—5 *мл/мин*; объем смеси в дистилляционной колбе должен составлять 30 *мл*. Продолжительность дистилляции 4 мин. Титруют 0,02—0,1 н. HCl. Т. Леви

21221. Исследование по применению постоянного тока при сжигании азотсодержащих органических веществ. Веселова А. В., Научн. тр. Житомирск. с.-х. ин-т, 1957, № 4, 255—259

Для разложения азотсодержащих органич. в-в предложено окисление электрич. током напряжением ~ 1,5 *в* при плотности тока 1 *а/дм*². Разложение ведут Pt-электродами в среде 3 н. H_2SO_4 при т-ре, близкой к точке кипения. Содержание образовавшегося при разложении $(NH_4)_2SO_4$ определяют колориметрически с реактивом Несслера. Д. Васкевич

21222. Определение галогенов и серы в органических соединениях. Мицуи (有機物中のハロゲンおよびイオウの定量分析法·三井哲夫),有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, 15, № 2, 92—97 (японск.)

Обзор. Библ. 9 назв.

21223. Пламеннофотометрическое определение кальция в целлюлозе. Файфер (Flame photometric determination of calcium in cellulose. Phifer Lyle H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1528—1531 (англ.)

Анализ производят на спектрофотометре Бекмана (модели DU или DK) по линии Ca 422,7 *мμ*. Установлено, что вид пламени не влияет на результаты измерений. Пробу бумажной массы (целлюлозы) весом 10 *г* высушивают, помещают в литровую колбу Берцелиуса и добавляют 40 *мл* 72%-ной H_2SO_4. Колбу нагревают на плитке до полного почернения всей массы и приливают 30%-ную H_2O_2 до обесцвечивания. Р-р осторожно упаривают, переносят в мерную колбу емк. 100 *мл* и разбавляют водой. При сухом озолении пробу растворяют в разб. $HClO_4$, фильтруют и разбавляют в мерной колбе до 100 *мл*. Определение Ca в интервале конц-ий 8—550 γ производят по методу добавок. Содержание Cu, Mg, Si, Mn, Fe и Pb в производственных пробах таково, что не оказывает существенного влияния на результаты анализа. Влияние Na проявляется лишь при конц-ии Na в р-ре > 0,01%. Предложенный метод более удобен, чем объемный метод определения Ca. Стандартное отклонение при 2-кратном определении ~ 10%. Л. Капорский

21224. Определение органических нитратов титрованием сульфатом железа (2+). Шимечек (Stanovení organických nitrátů titrací síranem železnatým. Šimeček Jaromír), Chem. průmysl, 1957, 7, № 6, 285—289 (чешск.; рез. русск., англ.)

Точность определения органич. нитратов предлагаемым объемным методом зависит от температур-

ных условий при растворении анализируемой пробы в H_2SO_4 и при титровании. При повышенных т-рах происходит превращение нитратного азота в нитритный, который не определяется этим методом. Нитроамины в этих условиях подвергаются расщеплению с выделением закиси азота. Для потенциометрич. определения конца титрования сульфатом Fe(2+) рекомендуется электрод из нержавеющей стали в сочетании с Pt-электродом. Н. Полянский

21225. **Хроматографический анализ углеводородов C_1—C_4 и некоторых неуглеводородных газов. Соколов В. А., Кузьмина Л. П.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1034—1037

Применение природных сорбентов для газовой хроматографии (РЖХим, 1957, 38026) позволяет при одновременном применении активного угля и силикагеля анализировать смеси, содержащие H_2, CO, N_2, O_2, предельные и непредельные углеводороды до C_4 включительно. Применяются 3 колонки диам. 16; 8 и 4 *мм*, длиной соответственно 75; 45 и 75 *см*, заполненные силикагелем, активированным углем и одним из природных сорбентов (каолин, натролит, серпентин). На 1-й колонке разделяются углеводороды C_2—C_3; на 2-й H_2, $CO + N_2 + O_2$, CH_4; на 3-й углеводороды C_4. Для определения конц-ии компонентов применяется объемнохроматографич. метод или метод теплопроводности с автоматич. записью. При объеме пробы 2—8 *мл* продолжительность анализа составляет 5—60 мин. в зависимости от числа компонентов; средняя ошибка 1—3%. Приведена хроматограмма разделения 13-компонентной смеси. Б. Анваер

21226. **Новый метод открытия и определения растворителей — хлорпроизводных этилена в воздухе. Бертон** (Nouvelle méthode de détection et de dosage des solvants chlorés éthyléniques dans l'air. Berton Alain), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 16, 1317—1318 (франц.)

Для определения трихлорэтилена (I) и тетрахлорэтилена (II) в воздухе предложен фотохим. метод, основанный на разложении I и II под действием УФ-лучей на фосген и хлориды хлорацетила, обнаруживаемые при помощи реактивной бумаги, пропитанной *п*-диметиламинобензальдегидом и диметиланилином. Сконструирован простой портативный прибор; воздух, содержащий пары I или II, подают при помощи мембранного микронасоса в камеру, облучаемую небольшой ртутной лампой, и просасывают через реактивную бумагу, изменяющую свою окраску из белой в желтую, а затем в синюю; интенсивность окраски зависит от конц-ии I или II в воздухе. Метод может быть также использован в качестве количественного. Чувствительность определения I или II 0,1 *мг/л*. Т. Леви

21227. **Определение метилкетонов путем измерения pH. Хашми** (Determination of methyl ketones by pH measurement. Hashmi M. H.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 4, 383—385 (англ.; рез. нем., франц.)

Быстрый и точный метод определения метилкетонов основан на измерении конц-ии ионов H^+, выделяющихся при взаимодействии метилкетонов с $NH_2OH \cdot HCl$ по ур-нию $RCOCH_3 + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow R(CH_3)C{=}N{-}OH + H_2O + HCl$. Н. Чудинова

21228. **К методике определения органических кислот методом распределительной хроматографии на силикагеле. Сообщение 2. Пятницкий М. П., Кипрач Л. И.**, Уч. зап. Краснодарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 19, 177—196

Разделение проведено на спец. колонке с водяным охлаждением (для регулирования т-ры) из силикагеля (СГ) марки КСК, обработанного 0,5 н. р-ром H_2SO_4. СГ предварительно обрабатывался смесью бутанол-хлороформ (1 : 4), в качестве подвижной фазы применялась эта же смесь. Установлено, что т-ра в пределах 5—25° не влияет на разделение. Лучшие условия разделения: влажность СГ 8—9%, частицы должны проходить через сито 100 меш. Разделены смеси лимонной, щавелевой, яблочной и янтарной к-т, а также фумаровой и янтарной к-т. Партии СГ КСК разных лет изготовления отличаются по способности задерживать щавелевую к-ту. СГ марок АСК, КСМ и «отходы суперфосфатного произ-ва» пригодны для отделения янтарной к-ты от других к-т с более высоким коэф. распределения. СГ марок КСМ, гранулированный МСМ и ШСМ непригодны для разделения органич. к-т. Сообщ. 1 см. РЖХим, 1957, 41522. Д. В.

21229. **Определение первичных алифатических аминов реакцией с 2,4-пентандионом. Критчфилд, Джонсон** (Determination of aliphatic primary amino nitrogen compounds by reaction with 2,4-pentanedione. Critchfield Frank E., Johnson James B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1174—1176 (англ.)

Метод основан на титровании в неводн. среде избытка 2,4-пентандиона (ацетилацетона) (I), непрореагировавшего с определяемым амином. 10 *мл* 2,5 н. р-ра I в свежеперегнанном пиридине помещают в конич. колбу с притертой пробкой и прибавляют 10—15 *мэкв* исследуемого амина. Колбу выдерживают 15—120 мин. при 0°—98° в зависимости от определяемого амина. Для большинства аминов колич. результаты получаются при выполнении р-ции в течение 15—60 мин. при комнатной т-ре. После охлаждения в колбу добавляют ~ 1 *мл* 1%-ного р-ра тимолфталеина в пиридине и титруют 0,5 н. р-ром метилата Na в пиридине до первого появления ясной голубой окраски. Одновременно ставят контрольный опыт. Для определения малых конц-ий берут 0,5 н. р-р I и титруют 0,1 н. р-ром метилата Na. Аминокислоты рекомендуется определять в виде их Na-солей; титрование в этом случае следует вести в среде этилендиамина с индикатором бензопурпурином 4В до изменения окраски от розовой до голубой. Метод применим для определения первичных аминоспиртов, этиленаминов, алифатич. аминов и аммиака. Вторичные и третичные амины не мешают определению. Описаны условия устранения мешающего влияния к-т и оснований, имеющих константу ионизации $> 1 \cdot 10^{-2}$. Точность определения для большинства исследованных соединений 0,1%. Д. Васкевич

21230. **Анализ ксантогенатов методом потенциометрического титрования. Некоторые химические свойства ксантатов. Дю-Риц** (Xanthate analysis by means of potentiometric titration. Some chemical properties of the xanthates. Du Rietz Carl), Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 6-7, 310—327 (англ.)

Метод потенциометрич. титрования ксантогенатов (К) с Ag-электродом основан на осаждении ксантогената серебра при добавлении $AgNO_3$ к анализируемому р-ру. Технич. препараты К содержат различные потенциометрически активные загрязнения, которые могут осаждаться до и после К; такие загрязнения могут быть определены потенциометрическим методом. Для определения процентного содержания К в технич. продуктах необходимо знать мол. вес К. Для этого продукт очищают, растворяя в ацетоне и осаждая К добавлением эфира. Осадок К промывают эфиром на фильтре, высушивают на воздухе, а затем берут навеску 400 *мг* и титруют ее водн. р-р 0,1 *М* р-ром $AgNO_3$. Для определения влажности берут 1 *г* очищ. К и медленно нагревают навеску в термостате, повышая т-ру от комнатной до 100°. По найденной влажности и содержанию К и потенциометрически активных загрязнений, рассчитывают содержание примесей, которые не титруются $AgNO_3$. Описанный метод применим для анализа других флотореагентов, напр. диалкилдитио-

фосфатов или меркаптобензотиазола. Кроме того, метод с успехом применен для определения произведения растворимости ряда К Ag, Cu и Pb. Р-ция гидролиза К бимолекулярна, но в забуференном р-ре она может итти по ур-нию 1-го порядка. Энергия активации р-ции гидролиза этилксантогената составляет 17,5 *ккал/моль*. При действии к-т К сначала дают ксантогеновую к-ту, которая затем разлагается на спирт и CS_2. Н. Полянский

21231. **Полярографическое определение ксантогенатов во флотационной жидкости. Сунь Шу-чжуань, Холзман** (Polarographic determination of xanthates in flotation liquors. Sun Shiou-Chuan, Holzmann Richard T.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1298—1300 (англ.)

Для определения применен полярограф с ячейкой Н-типа с насыщ. к. э. и соединительной трубкой, наполненной KCl + агар. Определение ведут при 25° с фоном состава 0,05 н. по NaOH, 0,1 н. по KCl и 10^{-3} *M* по эозину. Перед определением через р-р продувается в течение 12 мин. азот, пропущенный для удаления следов O_2 через р-р $(VO)_2(SO_4)_3$. Полярографирование ведут в интервале от —0,1 до —0,7 *в*. Определяемые конц-ии ксантогенатов 0,05—2,5 μ*M*. Примеси к флотационной жидкости практически не мешают определению. Метод применен к определению растворимых в воде этил- и изоамилксантогенатов К и может быть использован для определения других водорастворимых ксантогенатов. Продолжительность одного определения 30 мин., а при массовых стандартных определениях 15 мин. Приведены калибровочные кривые и характеристика капилляра. Библ. 19 назв. Д. Васкевич

21232. **Количественное определение γ-изомера гексахлорциклогексана методом абсорбции в инфракрасной области. Контник, Крачкевич** (Oznaczanie ilościowe izomeru γ-sześciochlorocykloheksanu metodą absorpcji w podczerwieni. Kontnik B., Kraczkiewicz T.), Chem. analit., 1956, **1**, № 4, 311—319 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения γ-изомера (I) гексахлорциклогексана в технич. продукте, содержащем главным образом изомер α (II), основанный на измерении абсорбции (А) в ИК-лучах. Для I применяется полоса А λ 11,825 μ. Установлено, что коэф. А II для этой полосы равен коэф. А II для λ 11,550 μ. Поэтому при построении рабочей кривой на оси ординат откладывают разность между А при λ 11,825 μ и при λ 11,550 μ, независимую от конц-ии II. Для определения А 1 *г* пробы растворяют в 25 *г* нитрометана и измеряют на однопучковом спектрофотометре с призмами и абсорбционными сосудами из каменной соли толщиной 1 *мм*. Метод дает возможность определять I в области конц-ий от 0 — 100%; погрешность 3%. A. Hulanicki

21233. **Определение бензойной и салициловой кислот в их смеси дифференциальным безводным титрованием. Блейк** (The determination of benzoic acid and salicylic acid mixtures by differential nonaqueous titration. Blake M. I.), J. Amer. Pharmac. Assoc. scient. Ed., 1957, **46**, № 5, 287—290 (англ.)

Предложен метод анализа смеси бензойной (I) и салициловой (II) к-т, основанный на дифференциальном титровании к-т в диметилформамиде (III) 0,1 н. метилатом Na (IV). Титрование проводят потенциометрически в титрометре Фишера, снабженном стеклянным и каломельным электродами, при перемешивании магнитной мешалкой. Конечная точка титрования определяется по точке перегиба кривой титрования. 0,1 н. р-р IV готовят растворением на холоду 5 *г* Na в 100 *мл* абс. CH_3OH и разбавлением р-ра 150 *мл* CH_3OH и 1500 *мл* сухого C_6H_6. Титр р-ра устанавливают по I. III предварительно нейтрализуют р-ром IV по тимоловому синему. Обычно на 30 *мл* III идет 0,05 *мл* р-ра IV. Р-р IV, а также сосуд с титруемым р-ром должны быть защищены от влаги и CO_2 воздуха. Со всеми исследованными смесями получены кривые титрования с двумя точками перегиба, соответствующими содержанию I и II, причем в начале титруется II, затем I. Точность метода ±0,06—0,07%. М. Виталина

21234. **Бромометрическое определение коричной кислоты и ее производных. Верма, Агравал, Пол** (Bromometric determination of cinnamic acid and its derivatives. Verma M. R., Agrawal K. C., Paul S. D.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 5, B213—B215 (англ.)

Изучено колич. определение коричной к-ты (I) и ее производных — *м*-кумаровой (II), *о*-кумаровой, *п*-метоксикоричной, 3,4-диметоксикоричной и феруловой к-т — бромометрич. методом, состоящим в бромировании водн. р-ра соответствующей к-ты бромид-броматной смесью в кислой среде (HCl) при определенной т-ре. По кол-ву не вошедшего в р-цию Br определялось число атомов Br, связанных 1 молекулой к-ты. Изучено влияние на число атомов Br, реагирующих с 1 молем к-ты, 1) т-ры и общей кислотности при постоянном избытке бромирующего агента (БА) и 2) избытка БА при различных т-рах, но постоянной общей кислотности. Найдено, что 1 молекула I связывает 2 атома Br в широких пределах изменения условий, а 1 молекула II 6 атомов Br при 40° и кислотности ⩾ 0,5 н. В остальных случаях надежных цифр не получено, так как р-ция бромирования не заканчивалась даже при большом избытке БА и высоких т-рах. Оптимальные условия бромирования: кислотность 0,5—0,6 н.; избыток БА ⩾ 300%, т-ра 30—40°. М. Виталина

21235. **Количественное гидрирование в аппарате Варбурга. Определение динитрофенильных соединений. Хёрман, Ламбертс, Фрис** (Quantitative Hydrierungen in der Warburg-Apparatur. Die Bestimmung von Dinitrophenylverbindungen. Hörmann Helmut, Lamberts Josef, Fries Gerhard), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1956, **306**, № 1, 42—48 (нем.; рез. англ.)

Разработан метод определения динитрофенильных (ДНФ) соединений по кол-ву поглощаемого ими при гидрировании H_2; 2 (ДНФ) группы поглощают 6 молекул H_2, благодаря чему в аппарате Варбурга можно работать с кол-вами 1—4 μмоля в-ва (0,15—1,0 *мг* аминокислот или коротких пептидов) с точностью ±4%. В принятых условиях количественно восстанавливаются также N-ДНФ-группы у имидазольного кольца гистидина и O-ДНФ-группы. Метод имеет преимущества перед прямым колориметрич. определением ДНФ-производных, так как результаты не зависят от строения, но он более сложен в выполнении и требует больше в-ва. Поэтому имеет смысл пользоваться им при исследовании сложных соединений (напр., ДНФ-протеинов), а также O-ДНФ-производных, для которых $\lambda_{макс}$ лежит в области коротких УФ-лучей. В боковые сосудики измерительных приборов Варбурга вносят 0,1—0,6 *мг* испытуемого в-ва в точно отмеренном кол-ве р-рителя (0,1—0,4 *мл*), а в реакционные сосудики точно 1 *мл* чистого р-рителя и ~1 *мг* 5%-ной $PdO/BaSO_4$. Р-рителями могут служить CH_3COOH, 2 н. H_2SO_4, абс. спирт или пирролидин. После тщательного продувания H_2 закрывают отводной капилляр, насыщают катализатор H_2 при встряхивании (~90 мин.) и устанавливают уровень в правом колене манометра на отметку 150 *мм*. Затем смывают содержимое бокового сосудика с катализатором и через ~30 мин. встряхивания определяют разность давлений. Е. Каверзнева

21236. Количественный анализ по инфракрасным спектрам. VII. Количественный анализ смеси J-кислоты и γ-кислоты и смеси амино-J-кислоты и амино-G-кислоты с помощью дисков из KBr. Танака, Огава (赤外線吸收スペクトルによる定量分析. 第 7 報. KBr 錠剤法によるJ酸およびγ酸 混合物ならびにアミノJ酸およびアミノ G 酸混合物の定量. 田中誠之,小山雅之), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 5, 285—290 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод колич. анализа по ИК-спектрам поглощения указанных в заголовке смесей в порошкообразном состоянии. Эти в-ва не могут быть определены в р-рах. Ошибка анализа характеризуется стандартным отклонением, не превышающим 1,7%. Часть VI см. РЖХим, 1957, 19707. В. Истомина

21237. Хроматография промежуточных продуктов при производстве красителей. VI. Хроматография на бумаге N-ариламинонафталинсульфокислот. Латинак, Скалицкий (Chromatografie barvářských meziproduktů. VI. Papírová chromatografie N-arylaminonaftalensulfonových kyselin. Latinák Josef, Skalický Luděk), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 91—96 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 972—978 (нем.; рез. русск.)

Исследовано хроматографич. поведение ряда N-ариламинонафталинсульфокислот, N-ариламинонафтолсульфокислот, диоксинафталинсульфокислот и аминонафтолсульфокислот на бумаге. Работу вели с применением нисходящего метода на бумаге ватман № 4, не обработанной или же обработанной 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, в темноте; оптим. кол-во в-ва 1—2 μл 2%-ного р-ра в-ва в 50%-ном пиридине. Примененные системы р-рителей: *н*-бутиловый спирт — CH_3COOH — вода (4 : 1 : 5), *н*-бутиловый спирт — пиридин — вода (3 : 1 : 1) и *н*-пропиловый спирт — водн. $NaHCO_3$ (2 : 1). Произведен хроматографич. анализ ряда технич. продуктов. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 48363. Věra Knesslova

21238. Определение 2-[ди-(N-ацетилсульфанилил)]-аминотиазола в техническом продукте. Беллен, Мрочковская (Oznaczanie 2-[dwu-(N-acetylosulfanililo)]-aminotiazolu tzw. prontylu w produkcie technicznym. Bellen Z., Mroczkowska Z.), Chem. analit., 1956, 1, № 4, 320—330 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан объемный метод определения 2-[ди-(N-ацетилсульфанилил)]-аминотиазола, так называемого пронтила (I), основанный на потенциометрич. титровании р-ром NaOH ацетилсульфатиазола (II), образующегося при нагревании I с NH_3. Лучшие результаты получены при титровании водн. р-ром NaOH пробы, растворенной в смеси ацетона и воды (4 : 1), с применением HgCl- и Sb-электродов. Определение эквивалентной точки проводилось способом Туббса. Кислотные примеси в технич. продукте определяют тем же способом из отдельной навески. Разность между содержанием к-т после и до аммонолиза отвечает кол-ву I в пробе. Точность определения ± 2%. Взвешивают в стакане ~ 2 *г* пробы, прибавляют 20 *мл* этанола и 20 *мл* конц. NH_4OH, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают 0,5 часа на кипящей бане при перемешивании, выпаривают досуха на водяной бане, добавляют 10 *мл* этанола, 10 *мл* NH_4OH и вторично выпаривают. Сухой остаток растворяют в ~ 150 *мл* смеси ацетона и воды и потенциометрически титруют 0,2 н. NaOH. J. Młodecka

21239. Колориметрическое определение некоторых фосфорорганических соединений и ацилирующих агентов с помощью диизонитрозоацетона. Сасс, Лудеманн, Виттен, Фишер, Систи, Миллер (Colorimetric determination of certain organophosphorus compounds and acylating agents. Use of diisonitrosoacetone reagent. Sass Samuel, Ludemann William D., Witten Benjamin, Fischer Valentine, Sisti Anthony J., Miller Jacob I.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1346—1349 (англ.)

В кювету колориметра вносят 1 *мл* исследуемого р-ра, (5—60 γ) определяемого в-ва, прибавляют 1 *мл* 0,4%-ного водн. р-ра диизонитрозоацетона HON= =CHCOCH=NOH (I) в виде Na-соли и перемешивают. Прибавляют 3 *мл* буферного р-ра pH 8,4 и оставляют на 7 мин., после чего измеряют интенсивность окраски при 486 или 580 *мμ*. Содержание в-ва определяют по калибровочной кривой. В случае сильно гидролизующихся в-в р-цию ведут в безводн. среде (бензол или эфир) и прибавляют исследуемое соединение к забуференному р-ру реактива при перемешивании. Для гомогенизации смеси прибавляют ацетон или спирт. Чувствительность метода 1 γ или меньше в зависимости от окраски среды. Т-ра плавления чистого безводн. I 136°. Для приготовления моно-Na-соли I смешивают эквивалентные кол-ва C_2H_5ONa (1 *г* Na на 50 *мл* C_2H_5OH) и I (3 *г* I на 50 *мл* абс. C_2H_5OH). Оранжевый или желтый осадок отфильтровывают и сушат в вакууме над P_2O_5. Д. Васкевич

21240. Хроматографическое разделение сахаров на колонке с активированным углем. Инано, Матида (活性炭カラムクロマトグラフイーによる糖類分類. 稲野光正, 町田誠之), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1957, 11, № 5, 24—29 (японск.)

Обзор.

21241. Быстрая хроматография углеводов и родственных соединений на бумаге. Гордон, Торнберг, Верум (Rapid paper chromatography of carbohydrates and related compounds. Gordon H. T., Thornburg Wayne, Werum L. N.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 5, 849—855 (англ.)

При применении в качестве элюента смеси изопропилового спирта с пиридином, водой и уксусной к-той, 8 : 8 : 4 : 1 (по объему) достигнуто быстрое разделение сахаров, полиолов, уроновых к-т, пуриновых и пиримидиновых рибозидов и их фосфорнокислых эфиров на группы в-в сходного строения при хроматографировании на бумаге в восходящем потоке. Надобность в предварительной очистке исследуемых растительных соков и экстрактов от неорганич. солей отпадает, так как они резко отличаются по своей хроматографич. подвижности от углеводов и не мешают разделению последних. Приведена таблица значений R_f для 72 представителей указанных классов органич. соединений с указанием дополнительных данных о распределении в-ва внутри хроматографич. зоны, и о способах выявления путем окраски в зависимости от кол-ва в-ва в исходном пятне. Хроматографирование требует ⩽ 2 час. В. Анохин

21242. Количественный анализ терпенов по инфракрасным спектрам. III. Спектрофотометрическое определение борнеола и изоборнеола. Такэсита, Китадзима (赤外線吸收スペクトルによるテルペンの定量. 第 3 報. 赤外線吸收によるボルネオール・イソボルネオールの定量. 竹下常一, 北島正榮), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 993—999 (японск.)

Сообщения I и II см. РЖХим, 1957, 12154 и 12155.

21243. Хромато-полярографические исследования. XI. Условия разделения стрихнина и бруцина. Кемуля, Стахурский (Badania chromato-polarograficzne. XI. Warunki rozdzielania strychniny i brucyny. Kemula Wiktor, Stachurski Zbigniew), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1285—1294 (польск.; рез. англ.)

Описано разделение бруцина и стрихнина методом обратной распределительной хроматографии. Конц-ию алкалоидов в элюате определяют путем измерения каталитич. волны водорода (КВВ). Носитель — резина, неподвижная фаза — бензол (I), подвижная фаза — 30%-ный водн. р-р этанола, насыщ. I, содержащий KJ (II) и боратный буфер (III) с pH 8. Присутствие O_2 в р-ре вызывает увеличение высоты КВВ, а совместное присутствие I и O_2 — нерегулярные колебания высоты КВВ. При добавлении 20% бензина к I, а еще лучше при добавлении Na_2SO_3 к подвижной фазе эти колебания значительно уменьшаются. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 1014.

J. Chodkowski

21244. **Применение метода Тролла — Кеннона к хроматографии на бумаге.** **Ибэ, Кавасэ, Макино,** Като (Troll-Cannon 法のペーパクロマトグラフィーへの應用,伊部與右衞門，川瀬好生，牧野勝雄，加藤良雄), 醫學と生物學, Игаку то сэйбуцугаку, Med. and Biol., 1957, **42, № 1,** 20—24 (японск.)

Экспериментально показана возможность применения метода Тролла — Кеннона к хроматографии на бумаге для колич. определения аминокислот.

М. Брун

21245. **Количественное определение гистамина в присутствии некоторых мешающих ионов металлов.** **Эндрьюс, Лайонс** (Quantitative determination of histamine in presence of certain interfering metallic ions. Andrews A. C., Lyons T. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1325—1327 (англ.)

Метод основан на связывании ионов металлов в прочный комплекс с диэтилентриаминпентауксусной к-той (I), не мешающий колориметрич. определению гистамина (II) на основании р-ции азосочетания с р-ром *n*-сульфофенилдиазония. В 5 *мл* 1,2%-ного р-ра Na_2CO_3 вводят 0,021 *M* р-р I и сразу добавляют 2 *мл* $5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ра II. После перемешивания вводят 2 *мл* р-ра соли диазония, быстро перемешивают и вводят в 1-*см* кювету спектрофотометра. Светопоглощение определяют при 500 *мμ* через каждые 15 сек., пока разница между отсчетами будет $\leqslant$ 0,03. Содержание II определяют по калибровочной кривой. Определению не мешают $CuCl_2$, $Co(NO_3)_2$ или $Ni(NO_3)_2$ в кол-ве ~20—120% от веса II.

Д. Васкевич

21246. **Применение фенилантраниловой кислоты при определении гумуса по методу И. В. Тюрина.** **Симаков В. Н.,** Почвоведение, 1957, № 8, 72—73

Навеску почвы окисляют кипячением с хромовой смесью по методу И. В. Тюрина (Почвоведение, 1931, № 5-6), после охлаждения прибавляют 3—5 капель 0,2%-ного р-ра фенилантраниловой к-ты в 0,2%-ном р-ре соды и титруют 0,2 н. р-ром соли Мора до перехода вишнево-фиолетовой окраски в зеленую. Одновременно ставят контрольный опыт, в котором берется прокаленная почва.

Д. Васкевич

21247 К. **Анализ органических соединений.** Бауэр (Analiza związków organicznych. Bauer K. H. Tłum. z niem. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1957, 572 s., il., 92 zł) (польск.)

См. также: Общие вопросы: буферные р-ры 20754; экстракция лантанидов Y и Am 20560; полярографич. метод анализа 20786; метод противоточного распределения 8272Бх; эталоны в мол. спектральном анализе 20397. Анализ неорганических в-в: разделение редкоземельных элементов 20554; отделение Am от Pu, Fe и U 20561; определение: Mg 8231Бх, 8232Бх; Ca 8231Бх, B 8265Бх, Zr 20923; анализ минеральных вод 21033; снега 20915. Анализ органич. в-в: отделение аминокислот от сахаров 8197Бх; идентификация аминокислот 8195Бх, полисахаридов 8206Бх, метионина 8194Бх, β-бромаллилбарбитуратов 8261Бх, флавонов 8266Бх, органич. соед. P 8234Бх; определение: N 8228Бх, S 8233Бх, 8229Бх, спирта 8242Бх, ацетона 8237Бх, пирокатехиновых аминов 8223Бх, к-т 8185Бх, 8190Бх, 8204Бх, 8237Бх, 8239Бх, 8240Бх, 8262Бх, 8269Бх, морфина 8257Бх, триптофана 8183Бх, оксипролина 8193Бх, новокаина 8248Бх, никотинамида 8216Бх, витаминов 8210Бх, 8212—8215Бх, 8255Бх, 3-окси-17-кетостероидов 8221Бх, органич. соед. H_3PO_4 8268Бх; фильтрационный прибор для органич. весового анализа 21299

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

21248. **Система, следящая за магнитным полем, используемая в исследованиях протонного резонанса.** **Фукуда, Ивамото, Мидзуно** (Automatic tracing of magnetic field with proton magnetic resonance. Hukuda Kenzi, Iwamoto Hiroyasu, Miduno Zen'emon), Mem. Fac. Sci. Kyusyu Univ., 1956, B2, № 2, 87—93 (англ.)

Для регистрации изменения во времени напряженности постоянного магнитного поля авторы измеряли частоту генератора, собранного по схеме Паунда-Найта, автоматически связанную с величиной поля с помощью сервосистемы. Для измерения частота генератора смешивалась с частотой опорного генератора и дальше сравнивалась по фигурам Лисажу с частотой НЧ-генератора. Следящая сервосистема основана на использовании абсорбционного сигнала протонного резонанса, при величине модуляции, меньшей чем ширина линии. Сигнал имеет вид характеристики частотного дискриминатора (1-я производная линии поглощения). Сигнал рассогласования с частотой 100 *гц* (частота модуляции поля) подается на управляющую обмотку мотора отработки, ротор которого связан с переменным конденсатором, управляющим частотой протонного генератора. Проведенный теоретич. анализ дает динамич. ур-ния для угла поворота оси мотора. Решение ур-ний дает временную зависимость расстройки частоты генератора от резонанса при различных соотношениях параметров сервосистемы. К. В.

21249. **Высокостабильный спектрограф для ядерного магнитного резонанса.** **Бейкер, Берд** (High stability nuclear magnetic resonance spectrograph. Baker Edward B., Burd L. W.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 5, 313—321 (англ.)

Описан спектрограф для ядерного магнитного резонанса, использующий электромагнит, стабилизированный цепью обратной связи с сигналом ошибки от вспомогательного, контрольного, протонного пробника. Регулируется частота генератора, а не напряженность поля магнита, поскольку постоянная времени последнего слишком велика. Контрольный и рабочий пробники питаются от одного и того же генератора, частота которого с помощью реактивной лампы постоянно

поддерживается равной ларморовской частоте в-ва контрольного пробника. Реактивная лампа управляется сигналом ошибки, появляющимся в результате сдвига сигнала дисперсии (при флуктуации поля магнита) контрольного пробника относительно частоты генератора. Однако в общем случае резонансные частоты контрольного и исследуемого в-ва не одинаковы. Поэтому в пробники подается не частота F основного генератора, а боковые частоты: $F \pm f_1$ — в рабочий, $F \pm f_2$ — в контрольный пробник, получающиеся в результате смешивания частоты F и частот f_1, f_2 от низкочастотных генераторов. Кроме того, для прохождения спектра исследуемого в-ва частота периодически изменяется в определенных пределах (600—1000 *гц* для протонов при $F = 30$ *Мгц*); частота f_2 регулируется вручную. Сигналы в обоих каналах после предварительного усиления складываются с частотой F основного генератора, поданной через фазовращатели. Выделенные частоты f_1 и f_2 опять синхронно детектируются, после чего рабочий сигнал подается на осциллограф, а контрольный — на реактивную лампу. Соответствие между делениями бумаги самописца и частотой развертки устанавливается предварительно. Дрейф частот f_1 и f_2 после двух часов работы составлял 0,5 *гц*. К. Валиев

21250. **Спектрометр для исследования парамагнитного и ферромагнитного резонансов в полосе частот 8700—9500 *Мгц*. Фрайт** (Spektrometr pro výzkum paramagnetických a ferromagnetických resonancí v pásmu 8700 až 9500 MHz. Frait Zdeněk), Českosl. časop. fys., 1957, 7, № 2, 193—201 (чешск.); Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 2, 222—233 (русск.; рез. англ.)

Прибор позволяет вести исследования при напряженности магнитного поля ⩽12 000 *э*. В. Мухин

21251. **Электронный стабилизатор тока магнита для опытов по ядерному магнитному резонансу. Константинов Ю. С.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 3, 61—63

Описан электронный стабилизатор для токов 3—5 *а*. После 15 мин. прогрева схемы изменение тока в нагрузке в течение 1,5 часа $\leqslant 10^{-2}$%. В цепи обратной связи стабилизатора использован интегрирующий сервомеханизм, что сильно повысило коэф. стабилизации. Схема допускает линейное изменение тока в нагрузке на 10%. Резюме автора

21252. **Инфракрасная спектроскопия от 5 до 200 μ с малым спектрометром с решеткой. Лорд, Мак-Каббин** (Infrared spectroscopy from 5 to 200 microns with a small grating spectrometer. Lord R. C., McCubbin T. K., Jr), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 8, 689—697 (англ.)

Описывается способ переоборудования малых монохроматоров фирмы Перкин — Эльмер (модели 83 и 98) для использования их в качестве спектрометров в областях 2000—500 $см^{-1}$ и 700—50 $см^{-1}$ соответственно. В обоих случаях решетки устанавливались на держателях зеркал Литтрова и добавлялись параболич. зеркала. Для уменьшения влияния рассеянного света применялись двухходовые системы Уэлша со спец. прерывателями света. Подавление нежелательных порядков осуществлялось фильтрами, отражением остаточных лучей, избирательной модуляцией, а также использованием решеток «вне отражения» в двухходовой схеме. Приемниками энергии служили детекторы Голея с окнам из KRS-5 и алмаза; источниками — штифт Нернста, штифт Нерста с оболочкой Уэлсбаха, Hg дуга среднего давления. Разрешение приборов составляет ~ 0,3 $см^{-1}$ в диапазоне 5—50 μ и 0,5—1 μ в более длинноволновом. Точность калибровки в большей части рабочего диапазона составляет 0,04—0,05 $см^{-1}$. Приведены образцы спектрограмм паров воды и других в-в. В. Дианов — Клоков

21253. **Влияние фона теплового излучения на спектроскопические процессы. Степанов Б. И.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 1, 3—8

Проведен анализ и выведены ф-лы, позволяющие оценить влияние теплового излучения источника и приемника излучения, а также кювет с исследуемым в-вом на результаты спектрофотометрич. измерений. Резюме автора

21254. **Спектрофотометрия флуоресценции в микроскопии. Руссо** (Spectrophotométrie de fluorescence en microscopie. Rousseau M., M-me), Bull. microsc. appl., 1957, 7, № 4, 92—94 (франц.)

Для колич. измерений и идентификации слабой флуоресценции микроскопич. препаратов создана микроспектрофотометрич. установка, позволяющая исследовать участки препаратов размером ~10 μ. Флуоресценция возбуждается светом Hg-лампы (линия 3650 A), идущим на объект через кварцевую конденсорную систему. Изображение флуоресцирующего препарата, даваемое объективом микроскопа, проектируется окуляром на входную щель светосильного спектрографа. На пластинку одновременно фотографируются 3 спектра: изучаемый, спектр сравнения (сплошной спектр лампы, снимаемый при тех же условиях) и линии Hg или Cd для градуировки по длинам волн. Точность измерений составляет ~20%. Л. Розенштейн

21255. **Использование растворов сульфата Fe(2+) для дозиметрии рентгеновских лучей. Бак, Миллер** (Use of ferrous sulphate solutilns for X-ray dosimetry. Back Margaret H., Miller M.), Nature, 1957, 179, № 4554, 321—322 (англ.)

Измерено отношение выходов мол. водорода и ионов 3-валентного Fe ($H_2 : Fe^{3+}$) при облучении р-ров Fe(2+) в H_2SO_4, насыщенных кислородом, на различных установках для радиационнохим. исследований: Co^{60}, рентгеновские трубки на 250 и 50 *кв*. Установлено, что $H_2 : Fe^{3+}$ возрастает по мере уменьшения энергии излучения. Отмечено, что при энергиях < 40 *кэв* выход будет еще более чувствительной функцией энергии излучения, и, следовательно, при работе с мягкими рентгеновскими лучами необходимо учитывать условия облучения, в частности фильтрацию первичного пучка. Э. Финкель

21256. **Точное определение констант решетки при помощи рентгеновских тонкоструктурных исследований. II. Пленочные методы. Вейерер** (Genaue Gitterkonstanten-Vermessung bei Röntgen-Feinstruktur-Untersuchungen. Die Filmmethoden. II. Weyerer Hermann), Arch. techn. Messen, 1957, № 258, 151—154 (англ.)

Обзор. Библ. 9 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 3610. А. Лошманов

21257. **Вакуумная техника и ее применение в изучении поверхностных явлений. Итимия, Ода** (眞空技術と表面現象．一宮虎雄,織田善次郎）,應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 7, 313—325 (японск.)

Обзор. Библ. 74 назв. А. Сарахов

21258. **Ошибка, специфичная для эффузионного манометра Кнудсена, и метод ее исправления. Кук** (An inherent error in the Knudsen effusion manometer and a method of correction. Cooke N. E.), Nat. Sympos. Vacuum. Technol. 1956, Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 82—86 (англ.)

Создана более полная теория эффузионного манометра Кнудсена по сравнению с предложенной ранее (Knudsen M., Ann. phys., 1915, 47, 697). Показано, что соотношение $P_v = W/A_H \sqrt{Mg_c/2\pi RT}$, где W — перенос в-ва за единицу времени, M — мол. вес, g_c — фактор конверсии, R — газовая постоянная, T — абс. т-ра,

P_V — давление насыщ. паров и A_H — площадь эффузионного отверстия прибора, является точным только при $W \to 0$ и $A_H \to 0$. Истинное значение P_V может быть получено при экстраполяции к нулю прямой, построенной в осях: $P_V A_H \sqrt{M g_c / 2\pi RT} / W$ и A_H / A_S, где A_S — площадь испаряемой поверхности для двух или более значений A_H. А. Бабад-Захряпин

21259. **Разборное уплотнение для работ с высоким вакуумом. Хиткот, Рид** (A demountable seal for high vacuum work. Heathcote V. A., Read W. E.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 247 (англ.)

Предлагается фланцевое соединение с Cu-кольцевыми прокладками, допускающее длительный прогрев до 450°. Э. Финкель

21260. **Новое разборное соединение для сверхвысокого вакуума. Дроварт, Гольдфингер, Стенвинкел** (A new demountable ultrahigh vacuum joint. Drowart J., Goldfinger P., Steenwinkel R. van), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 248—249 (англ.)

Предлагается разновидность фланцевого соединения, в котором Cu-трубка, спаянная со стеклянной частью установки, не приваривается к фланцу, а ввинчивается в него таким образом, что торцевая ее часть приходится против фигурного выступа на другом фланце и служит уплотняющей прокладкой. Многократная сборка и разборка соединения, а также нагрев и охлаждение не нарушают его герметичности.

Э. Финкель

21261. **Новый кран для сверхвысокого вакуума. Патый, Шюрер** (New ultra-high vacuum valve. Pátý L., Schürer P.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 8, 654—655 (англ.)

Предлагается конструкция вакуумного крана, повторяющая известный принцип Hg-затвора с поплавком, управляемым магнитом; рабочим телом является In, хорошо смачивающий стекло, имеющий малую упругость паров и низкую т-ру плавления (~200°). Открывание и закрывание затвора требуют предварительного подогрева затвора до т-ры плавления In. Затвор обеспечивает полную непроницаемость и выдерживает атмосферное давление против $\sim 10^{-11}$ *мм* рт. ст. в высоковакуумной части. Э. Финкель

21262. **Управление вакуумными насосами эжекторного типа. Блатчли** (Control of ejector type vacuum pumps. Blatchley C. G.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 45—51 (англ.)

Разобраны основные системы и методы управления вакуумными насосами эжекторного типа.

А. Бабад-Захряпин

21263. **Новое в области механических бустерных вакуумных насосов. Штейнхерц** (Recent developments in mechanical booster vacuum pumps. Steinherz H. A.), Nat. Sympos. Vacuum Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 71—73 (англ.)

Обсуждены конструктивные достижения и характеристики механич. бустерных вакуумных насосов и их преимущества по сравнению с масляными бустерными насосами и механич. вакуумными насосами.

А. Бабад-Захряпин

21264. **Теория и характеристики ротационного компрессора как механического бустерного вакуумного насоса. Ван-Атта** (Theory and performance characteristics of a positive displacement rotary compressor as a mechanical booster vacuum pump. Van-Atta C. M.), Nat. Sympos. Vacuum Technol., 1956, Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 62—70 (англ.)

Сформулированы условия улучшения механич. вакуумных насосов для области давл. 0,1—10^{-4} *мм* рт. ст. Показано, что основным требованиям отвечает ротационный компрессор, для которого разработана теория механич. бустерного вакуумного насоса (МБН). Основные выводы теории проверены экспериментально. Эксперим. кривая скорости откачки в общем совпадает с расчетной кривой. Показано, что для МБН скорость откачки в 10 раз больше, чем для некоторых других типов насосов, а область достижимых давлений ниже в 50 раз. А. Бабад-Захряпин

21265. **Микроэбуллиометр для определения молекулярного веса. Димбат, Стросс** (Microebulliometer for determination of molecular weight. Dimbat Martin, Stross F. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1517—1520 (англ.)

Описанный прибор отличается от эбуллиометра Менцнеса — Райта (Menzies A. W. C., Wright S. L., Jr, J. Amer. Chem. Soc., 1921, 43, 2314) тем, что т-ра кипения исследуемого р-ра и чистой жидкости определяется в различных сосудах с помощью термисторов, причем может быть определена разность т-р $6 \cdot 10^{-5}$ град; объем р-рителя 5 *мл*; нагрев посредством Cu-блока и паровой рубашки. Прибор позволяет определять мол. вес (*M*) образцов по 10 *мг*. Возможно применять прибор для очень мало растворимых в-в и для разб. р-ров в-в с $M \leqslant 20\,000$. Для определения константы прибора измерен *M* дифенила, растворенного в C_6H_6. Приведены примеры определения *M*. Ошибка определения *M* $\leqslant 0{,}7\%$. Б. Анваер

21266. **Лабораторная установка для градуировки газовых расходомеров. Балакирев Д. А.**, Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 4, 106—107

Разработана установка для тарировки расхода газа под давлением. Методика основана на равенстве объемных расходов жидкости и газа в спец. резервуаре. Расход жидкости определяется весовым способом. Измерение объемного расхода и параметров состояния позволяет определить весовой расход газа, который прямо пропорционален давлению газа на входе в расходомерное сопло. Установка компактна, проста и удобна в работе. Э. Финкель

21267. **Цельнометаллический прибор для определения плотности сжиженных газов. Джарри** (All metal apparatus for the determination of the density of liquefied gases. Jarry Roger L.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 8, 641—642 (англ.)

Разработан цельнометаллич. прибор для измерения плотности сжиженных газов. Металлич. конструкция позволяет работать при повышенных давлениях, а также с разъедающими стекло в-вами. Основные части: пикнометр, терморегулятор и система заполнения газов. Колебания т-ры 0,002° в 1 мин. При работе с жидким F в интервале т-р 67—103° K погрешность в определении плотности составляет ± 0,1%. Э. Финкель

21268. **Флюорометрический анализатор урана. Берн** (Fluorometric uranium analyzer. Byrne J. T.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1408—1412 (англ.)

Разработан прибор для определения содержания U в образце по световому выходу флюоресценции, возбуждаемой Hg-дуговой лампой. Детектором служит фотоумножитель (ФУ) со спец. подобранным фосфором. 2-й ФУ, на который отражается часть падающего пучка света, через систему электронных ламп управляет питанием 1-го ФУ, компенсируя колебания как интенсивности лампы, так и напряжения источника питания. Прибор обладает высокой стабильностью. Нижний предел чувствительности ограничивается собственной флюоресценцией светопровода и составляет (2—4) $\cdot 10^{-9}$ *г* U. Э. Финкель

21269. **Растворение жидкой CO_2 в сцинтиллирующем растворе для измерения активности радиоуглерода. Барендсен** (Radiocarbon dating with liquid CO_2

as diluent in a scintillation solution. Barendsen G. W.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 6, 430—432 (англ.)

Предложен метод, позволяющий использовать жидкостные сцинтилляционные счетчики для измерения активности радиоуглерода. Для измерений (счета) CO_2, полученную при сжигании образцов, растворяют в толуоле жидкого сцинтиллятора. Растворение и измерение производятся при низкой т-ре в толстостенном, выдерживающем повышенное давление стеклянном цилиндре. Рассмотрено влияние растворенной CO_2 на характеристики сцинтилляционного счетчика, а также результаты некоторых применений метода. Г. Радзиевский

21270. **Замечания по поводу жидких сцинтилляторов с двумя растворенными веществами. Ависи, Вейнреб** (Remarks on double solute liquid scintillators. Avivi P., Weinreb A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 6, 427—429 (англ.)

Обсуждаются условия, при которых добавление в р-р 2-го фосфора оказывается эффективным, т. е. приводит к усилению импульсов в счетчике с данным жидким сцинтиллятором. Авторы вывели приближенные ф-лы для оценки сравнительной эффективности добавки, исходя из известной роли 2-го фосфора в р-ре (захват энергии возбуждения от молекул 1-го фосфора и эмиссия излучения более длинноволнового, чем у 1-го фосфора, и, таким образом, меньше поглощаемого р-ром и более соответствующего спектральной чувствительности фотокатодов применяемых умножителей). Приведены некоторые эксперим. подтверждения справедливости полученных оценок. Г. Радзиевский

21271. **Обезгаживание жидких сцинтилляторов с помощью ультразвука. Клек, Зиглер** (Ultrasonic degassing of liquid scintillators. Check D. J., Ziegler C. A.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 6, 466—467 (англ.)

Описана методика удаления растворенного кислорода из жидких сцинтилляторов. Сцинтиллятор, помещенный в небольшой стаканчик, облучается ультразвуком. Над поверхностью сцинтиллятора во время облучения создают ток инертного газа (Ar). Приведены найденные эксперим. оптимальные условия для обезгаживания (частота колебаний, скорость тока Ar, время облучения), дающие максим. удаление O_2 при миним. потере р-ра. Г. Радзиевский

21272. **Изготовление пластмассовых сцинтилляторов больших размеров. Кларк, Шерб, Смит** (Preparation of large plastic scientillators. Clark G. W., Scherb F., Smith W. B.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 6, 433—437 (англ.)

Описано изготовление пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола весом > 100 *кг* и диам. > 1 *м*, предназначенных для исследований космич. лучей. Рассмотрены вопросы выбора смеси для приготовления сцинтилляторов, технология их изготовления и конструкция сцинтилляционных детекторов. Г. Радзиевский

21273. Счет C^{14} **с помощью введения суспензий в сцинтиллирующие гели. Фант, Хетерингтон** (Suspension counting of carbon-14 in scintillating gels. Funt B. Lionel, Hetherinton Arlene), Science, 1957, **125**, № 3255, 986—987 (англ.)

Рассматривается применение к C^{14} методики счета в сцинтиллирующих гелях. Для образования гелей добавляли в сцинт. р-р стеарат Al (70 *г/л*). После перемешивания со сцинт. р-ром суспензии, содержащей C^{14}, жидкость для образования геля нагревали до 80°. Исследована зависимость скорости счета от активности и от кол-ва суспензии, а также оптич. прозрачность геля. Г. Радзиевский

21274. **Полезная формула для вычисления скорости счета детектора, окруженного большим объемом газа или жидкости. Аниансон, Эрвалль** (A useful formula for calculating the counting rate of a detector immersed into extended gases and liquids. Aniansson Gunnar, Erwall Lars-G.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, 2, № 2, 166 (англ.)

Приведен вывод ф-лы для скорости счета импульсов от радиоактивного изотопа, равномерно распределенного в газе или жидкости, окружающей счетчик. Ф-ла может быть использована при работе с β- и γ-излучающими изотопами, а также для контроля загрязнения жидкостей и газов. Г. Радзиевский

21275. **Полевой радиометр-анализатор. Гольбек Г. Р., Матвеев В. В., Шляпников Р. С.,** Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 247—250

Описан полевой прибор, используемый как поисковый радиометр и анализатор спектрального состава γ-излучения. Основное назначение — определение примерного относительного содержания U и Th в радиоактивных рудах. Г. Радзиевский

21276. **Изготовление простого колпачкового счетчика со слюдяным окошком. Рейхель** (Herstellung eines einfachen Glocken zählers mit Glimmerfenster. Reichel Rudolf), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 497—498 (нем.)

Описываются конструкция, методика изготовления, сборки и заполнения самогасящегося счетчика со слюдяным приемным окошком толщиною 0,01 *мм* и рабочим диам. 20 *мм* для регистрации β-излучения малой энергии. Напряжение питания счетчика $\sim$1000 *в*, максим. натуральный фон $\sim$ 20—40 имп/мин, максим. число регистрируемых импульсов 60 000 имп/мин. Срок службы счетчика 10^8 имп., после чего требуется заново полировать и оксидировать катод. Счетчик заполняется смесью, состоящей из 9 частей Ar и 1 части паров C_2H_5OH. М. Людмирский

21277. **Реакционная бомба для использования при высоких температурах и давлениях. Ларсен, Ледди** (Reaction bomb for use at elevated temperatures and pressures. Larsen Edwin M., Leddy James J.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 4, 292—293 (англ.)

Бомба, изготовленная из нержавеющей стали, состоит из цилиндрич. сосуда с запорной крышкой. Герметизация осуществляется Cu-прокладками. В крышке имеется клапан в виде цилиндрич. стержня с плоской запорной головкой. Клапан с помощью гайки может передвигаться в крышке. Для впуска или отбора пробы газа во время р-ции стержень немного выдвигают в бомбу, при этом головка, отжимаясь от крышки, входит внутрь бомбы и образует кольцевой зазор. В этом зазоре обнажается цилиндрич. часть стержня с отверстием, соединенным с наружным пространством, через которое и производится отбор проб газа. Резиновое сальниковое уплотнение между крышкой и цилиндрич. частью стержня удалено от горячей зоны бомбы и не подвержено нагреванию. Бомба применялась для получения тригалоидных соединений Zr и Hf из соответствующих тетрагалоидов. Г. Людмирская

21278. **Аппаратура для исследования кинетики окисления нагретых металлов под низким давлением. Карпентер, Мэр** (An apparatus for investigating the low-pressure oxidation kinetics of hot metals. Carpenter L. G., Mair W. N.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 3, 110—114 (англ.)

Описана аппаратура для исследования кинетики окисления металлов, нагретых до $\leqslant$1000° при давлении $O_2 \sim 1$ μ рт. ст., основанная на измерении разности давлений с помощью двух манометров Пирани. Измерения могут быть проведены как в статич., так и в динамич. условиях. В последнем случае скорость

протекания $O_2 \sim 10^2$ *мл/мин*, регулируется и поддерживается постоянной с помощью спец. маностата и двух дросселирующих диафрагм. Исследуемый металл в виде проволоки помещается в реакционный сосуд и нагревается электрич. током. Приведены схема аппаратуры и ее применение; способ обработки эксперим. данных иллюстрируется на примере окисления Ti.

В. Щекин

21279. **Дифференциальный термический анализ. Новый метод испытания алюмо-силикатных катализаторов. Стоун, Рейз** (Differential thermal analysis. New technique for testing silica-alumina catalysts. Stone Robert L., Rase Howard F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1273—1277 (англ.)

В печи при т-ре $\sim 170°$ в одной камере помещается испытуемый катализатор, а в другой — стандартное в-во, напр. порошок кварца. Разность т-р обеих камер измеряется дифференциальной термопарой; э.д.с. термопары усиливается и записывается самописцем. Через обе камеры пропускается сначала каталитич. яд (пиперидин, водяной пар) в газообразном состоянии, а затем азот. Вначале пропускания каталитич. яда происходит хемисорбция на активных центрах с термич. эффектом, значительно большим, чем при физ. адсорбции. При пропускании азота происходит десорбция и тепловой эффект соответствует физ. адсорбции. Разность максим. э.д.с. дифференциальной термопары при адсорбции и десорбции характеризует активность катализатора. Испытание может быть выполнено за 5 мин. и дает относительные результаты, хорошо совпадающие с результатами стандартных испытаний, которые отнимают очень много времени. Этот метод может быть применен также для исследования активности каталитич. ядов и т. д.

А. Лихтер

21280. **Разделение смесей веществ в градиенте температур. Беренс, Мельхиор, Талаккер** (Zerlegung von Stoffgemischen im Wärmegradienten. Behrens Martin, Melchior Heinrich, Thalacker Rudolf), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 18, 490 (нем.)

Предлагается улучшение способа разделения смесей сравнительно легко летучих в-в (РЖХим, 1954, 45088). Стеклянная пробирка со смесью в-в помещается в латунную трубку длиной 15 *см* и толщиной стенок 2 *мм*, которая имеет внизу нагреватель, а наверху — холодильник (каждый длиной по 4 *см*). В зависимости от состава и кол-ва смеси подбирается соответствующие градиент т-р и время нагревания (15—120 мин.). Вакуум поддерживается с помощью водоструйного или масляного насоса. Летучие в-ва располагаются кольцами по высоте пробирки. Полнота разделения зависит от различия в летучести компонентов смеси. Метод может применяться для аналитич. целей (напр., определение кофеина в чае и кофе).

Н. Афонский

21281. **Упрощенный калориметр для точного определения чистоты. Пилчер** (A simplified calorimeter for the precise determination of purity. Pilcher Geoffrey), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 1, 144—160 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан адиабатич. вакуумный калориметр, служащий для определения примеси в в-вах, подвергнутых хим. очистке до сотых долей %. При плавлении в-ва с малым содержанием примеси N_2 т-ра T зависит от доли расплавленного в-ва r по ф-ле: $T = T_1 - (N_2$ тв$/A)(1/r)$, где T_1 — т-ра плавления совершенно чистого в-ва. Нанося на график измеренные T в функции $1/r$, находят T_1, экстраполируя полученную прямую на $1/r = 0$, и из наклона прямой вычисляют N_2. Кроме того, из результатов калориметрич. измерений вычисляют криоскопич. постоянную A и теплоту плавления. Проведены пробные измерения с метилциклопентаном, *n*-гептаном, *n*-деканом, циклогексилциклогексаном и *n*-гексадеканом высокой степени очистки в области т-р от —142 до 18° и результаты сравнены с прежними данными.

А. Лихтер

21282. **Простой измеритель производительности гелиевого сжижителя. Бэрд, Эдуардс, Лаутер** (Simple helium liquefaction rate meter. Baird D.S., Edwards M. H., Lowther L. H.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 574—575 (англ.)

Для измерения скорости опускания колпака газгольдера, из которого газообразный He поступает в сжижитель, колпак через систему блоков связывают проволокой с осью потенциометра; через последний заряжается конденсатор большой емкости. Разрядный ток конденсатора пропорционален кол-ву He, сжиженного в единицу времени.

А. Лихтер

21283. **Микропирометр с исчезающей нитью. Буткевич** (Mikropirometr ze znikającym włóknem. Butkiewicz Janina), Pomiary automat., kontrola, 1957, 3, № 5, 180—184 (польск.)

Описан метод приспособления телескопа лабор. пирометра с исчезающей нитью для определения т-р предметов с линейными размерами $\sim 0{,}2$ *мм*. Для этой цели подходит линза объектива с фокусным расстоянием 7,5 *см*, обеспечивающим трехкратное увеличение при длине тубуса 30 *см*. Для полного использования разрешающей способности окуляра его увеличение должно быть не меньше пятикратного. Калибровка микропирометра при помощи термометрич. лампы может быть произведена без перерасчетов только в случае, если эффективная длина волны (ЭДЛ) области пропускания красного светофильтра и поглощающего стекла прибора совпадает с ЭДЛ эталонного пирометра, который использовался при калибровке термометрич. лампы; в противном случае необходимо вводить соответствующие поправки в опытные данные.

Б. Каплан

21284. **Серебряный и окисноталлиевый кулометр. Фоли** (The silver and thallium oxide coulometer. Foley W. T.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 10, 638—639 (англ.)

Кулометр содержит р-р $AgNO_3$, Tl_2SO_4, NH_4NO_3 и NH_4OH, который размешивается магнитной мешалкой. Электроды изготовлены из Pt-сетки. При pH 9,5 в кулометре протекает р-ция $4Ag^+ + 2Tl^+ + 6OH^- \rightleftarrows Tl_2O_3 + 3H_2O + 4Ag$, поэтому не наблюдается выделения ни O_2 на аноде, ни Tl на катоде. По весу осадка Ag на катоде судят о кол-ве прошедшего электричества. Точность измерений 0,01%.

Ю. Плесков

21285. **Лабораторный pH-метр с вибрирующим конденсатором. Вавроух** (Laboratorní pH-metr s vibračním kondensátorem. Vavrouch Dušan), Slaboproudý obzor, 1957, 18, № 7, 455—460 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Определены требования к pH-метру, работающему со стеклянным электродом. Кратко рассмотрена теория вибрационного емкостного модулятора и описана механич. и электрич. конструкция лабор. pH-метра, изготовленного в Институте приборостроения Чехословацкой академии наук.

Резюме автора

21286. **Прибор для кондуктометрического определения растворимости. Уэйл** (Apparatus for the conductometric determination of solubility. Weyl Peter K.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 9, 722—723 (англ.)

Описан прибор для измерения растворимости минералов. Исследуемое в-во помещается в сосуд, через который многократно протекает р-р. Циркуляция р-ра осуществляется с помощью насоса, представляющего собой кольцо из стеклянной трубки с клапаном. Трубка наполовину наполнена Hg, которая при вращении всего прибора вокруг своей оси (при помощи элек-

тромотора) гонит перед собой р-р. Электропроводность жидкости в процессе экстракции непрерывно измеряется в электрохим. ячейке. Предусмотрена вторая ячейка для измерения зависимости электропроводности от т-ры. Заменив электрохим. ячейку счетчиком, можно измерять растворимость радиоактивных в-в. Ю. Плесков

21287. **Распределительная хроматография в газовой фазе. Часть II. Конструкция лабораторной аппаратуры. Могадам** (La chromatographie de partage en phase vapeur. Deuxième partie. Construction d'un appareillage de laboratoire. Moghadame P. E.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12**, № 1, 58—66 (франц.; рез. англ., исп.)

Приведены описание и схема аппаратуры, построенной во французском Институте нефти, для распределительной хроматографии в газовой фазе. Анализируется 0,005 *мл* жидкости или 1—2 *мл* газа, причем в качестве газа-носителя служит N_2. Колонка U-образной формы, диам. 5 *мм*, стационарная фаза — динонилфталат или эйкозан. Аппаратура разрешает определять составные части смеси в кол-ве 0,1%. Приведены примеры разделения смесей пентан-гексан-гептан-октан-нонан, ацетон-бензол-толуол-этилбензол-кумол, пентен-гексен-гептен-октен, метанол-этанол-изопропанол-*трет*-бутанол-*н*-пропанол- *втор* -бутанол-изобутанол-*н*-бутанол. Часть I см. РЖХим, 1958, 7344. Н. Туркевич

21288. **Прибор для хроматографии при низких температурах. Хюккель, Хорнуне** (Eine Apparatur zur Chromatographie bei tiefen Temperaturen. Hückel Walter, Hornung Walter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 2023—2024 (нем.)

Приводится схематич. чертеж колонки с охлаждающими рубашками, с помощью которой при охлаждении до −40° можно хроматографировать смеси терпенов и других легко летучих в-в без потерь из-за испарения. В. Анохин

21289. **Уточнение положения нулевой точки катарометров в газо-жидкостной хроматографии. Мадден, Кунгг, Кембалл** (A method of improving the mill-point of thermal conductivity cells for gas-liquid chromatography. Madden W. F., Quigg R. K., Kemball C.), Chemistry and Industr, 1957, № 26, 892 (англ.)

Экспериментально проверена применимость ур-ния Пачетта (Patchett G. N., J. Inst. Electr. Engrs, Japan, 1946, 93, 305) к катарометру (газоанализатору по теплопроводности) в газо-жидкостной хроматографии. Исследование проводилось на переменном токе 50 *гц*. Разбаланс моста (РМ), одним плечом которого являлась ячейка (Я) катарометра, измерялся при помощи усилителя (У) и самописца. Изучены следующие варианты: 1) мост Уитстона, 2) У с двойной Т-цепью для исключения частоты 150 *гц*, 3) мость сопротивления с емкостью, 4) мость с емкостью и У с двойной Т-цепью. Найдено, что ур-ние верно в том случае, если показатель степени питающего напряжения Я в ур-нии равен 3. РМ уменьшается в 2 раза в варианте 3 и не чувствителен к введению емкости в мост. Хорошую комбинацию дает вариант 4. При этом чувствительность прибора составляет 3% при определении пропана в колонне длиной 180 *см*. Найдено, что при частоте 1000 и 3000 *гц* Я удовлетворительно работает в варианте 4. А. Бабад-Захряпин

21290. **Усовершенствованная рамка для контактного копирования с бумажных хроматограмм или электрофореграмм разделенных зон веществ, флюоресцирующих в ультрафиолетовых лучах. Кинноpи, Греко** (Improved contact printing frame for ultraviolet light'absorbing compounds separated on paper by chromatography or electrophoresis. Kinnory David S., Greco Joseph), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1562—1563 (англ.)

Для создания плотного контакта между бумажной хроматограммой или электрофореграммой и рентгеновской пленкой, при фотокопировании по способу Маркхама и Смита (Markham, Smith, Biochem. J., 1949, **45**, 294), предлагается конструкция рамки со слегка искривленным по дуге окружности поддоном, на выпуклую сторону которого натягиваются, с помощью пружинного зажима, пленка и наложенный на нее бумажный оригинал. В. Анохин

21291. **Улучшенная капельная трубка для отборника фракций со счетом капель. Баумстарк** (Improved splash tube for drop counting fraction collectors. Baumstark John S.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1561 (англ.)

Для обеспечения постоянства размеров капель элюата, отсчитываемых фотоэлектрич. счетчиком, при хроматографии на длинных колонках, работающих при повышенной т-ре, предлагается устраивать дополнительную промежуточную воронку, с концом калиброванным для получения капель желаемого размера. В. Анохин

21292. **Прибор для поддержания постоянной скорости потока элюирующего раствора электролита при хроматографии на колонках. Мейн, Кол, Брайант, Моррис** (Constant rate flow device for electrolyte eluents in column chromatography. Main Raymond K., Cole Leonard J., Bryant Leroy M., Morris Stanley K.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1558—1560 (англ.)

В предлагаемом приборе постоянство расхода р-ра обеспечивается поддержанием постоянства высоты уровня жидкости в напорном сосуде путем непрерывного его поднятия кулачковым механизмом с приводом от синхронного мотора, вращающего ось механизма со скоростью 1 об/час. Периодич. наполнение опорожненного сосуда осуществляется автоматически с помощью электронного реле. Для обеспечения непрерывности работы предлагается установка с двумя сосудами и с приводом от одной оси. В. Анохин

21293. **Реологические свойства коллоидных систем. Ортега** (Comportamiento reológico de los sistemas coloidales. Ortega Juan J.), Rev. plast., 1957, **8**, № 44, 65—70 (исп.)

Описан ротационный вискозиметр (В) с внешним неподвижным и внутренним вращающимся цилиндрами. Для устранения влияния дна В заполняется ртутью до уровня дна вращающегося цилиндра. Т-ра в В поддерживается с точностью до 0,1°. Приведены данные о реологич. свойствах колл. р-ров двух образцов асфальтовых смол. Начало см. РЖХим, 1958, 7778. В. Мухин

21294. **Практика автоматического дисперсионного анализа. Нассенштейн** (Die Praxis der automatischen Dispersoidanalyse. Nassenstein H.), Chem.— Ingr — Techn., 1957, **29**, № 2, 92—104 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана автоматич. установка для дисперсионного анализа частиц, изображенных на фотографиях (напр., электронно-микроскопич. снимки частиц). Установка состоит из проекционного и анализирующего устройства и позволяет производить как подсчет общего числа частиц, так и строить кривую распределения частиц по размерам. М. Людмирский

21295. **Новый метод счета центров конденсации. Виланд** (Eine neue Methode der Kondensationskernzählung. Wieland Walter), Geofis. pura e appl., 1955, **30**, № 1, 137—143 (нем.)

См. РЖФиз, 1956, 12146.

21296. **Микротитрование органических соединений. Часть VII. Автоматическая микротитрационная уста-**

новка для определения кажущихся констант диссоциации. **Зимон, Хельброннер** (Zur Mikrotitration organischer Verbindungen. Teil VII. Vollautomatische Mikrotitrationsanlage zur Bestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten. **Simon W., Heilbronner E.**), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 210—221 (нем.; рез. англ.)

Микротитрационная автоматич. установка работает по заданной программе. Титрование проводится путем измерения кажущихся pH*, являющихся функцией добавленных кол-в титрующего р-ра и соответствующих в точке половины нейтр-ции $pK^* = -\lg K^*$, где K^* — кажущаяся константа диссоциации. Установка позволяет проводить титрование последовательно 12 р-ров за 40 мин. Точность определения составляла для pK^* $\pm 0{,}06$ pK и для *г-экв* $\pm 4{,}9\%$. Последняя может быть снижена до $\pm 1{,}8\%$. Часть VI см. РЖХим, 1958, 4444.

А. Лошманов

21297. **Новый поглотитель к аппарату Орса для газообменного анализа. Низовцев А. А.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 9, 1135

Описан поглотитель для газового анализа, состоящий из двух сосудов: внутреннего цилиндрич., открытого снизу, оканчивающегося сверху капиллярной трубкой (которая присоединяется к гребенке прибора) и заполняемого стеклянными трубочками; наружного, закрытого снизу и расширенного в средней части, в который заливают поглотительный р-р сверху через зазор (2—3 *мм*) между горлышками внутреннего и наружного сосудов. Газ, поступающий из гребенки, вытесняет реактив из внутреннего сосуда в наружный.

Б. Анваер

21298. **Бюретка с автоматической записью. Гордон, Кэмпбелл** (Automatic recording buret. **Gordon Saul, Campbell Clement**), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1706—1708 (англ.)

Описана бюретка с автоматич. записью объема вытекающей жидкости, предназначенная для измерений выделения или поглощения газов и для записи кол-ва стандартного р-ра, израсходованного в процессе объемного анализа. Изменение объема может быть записано как функция различных физ.-хим. величин (т-ра, время, pH, электропроводность, рефракция, э.д.с., плотность и т. п.). Нижняя часть бюретки соединена с металлич. сильфоном, изменение длины которого в результате изменения высоты жидкости в бюретке измеряется с помощью дифференциального преобразователя линейных величин и автоматич. записывается. Наполнение бюретки р-ром и прекращение вытекания его из бюретки при достижении точки эквивалентности (при достижении заданной величины э.д.с., электропроводности, pH системы и пр.) также производится автоматически. Для определения объема газа используется система реле с манометром, которая поддерживает постоянное давление в сосуде путем наполнения или опорожнения бюретки.

Ю. Плесков

21299. **Фильтрационный прибор для органического весового анализа. Флетчер** (Filtration apparatus for organic gravimetric analysis. **Fletcher Aaron N.**), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 9, 1387—1388 (англ.)

Для фильтрования разлагающихся при нагревании органич. в-в предложено устройство, состоящее из алундового стакана, вставляемого на резиновом кольце в цилиндрич. воронку Гуча; сверху в стакан вставляется широкогорлая воронка для заливки жидкости. Устройство позволяет избежать выползания жидкости из фильтра при вакуум-фильтрации и задерживания твердых частиц на стенках воронки.

Б. Анваер

21300. **Рентгеноспектральный метод исследования химического состава в микрообъеме сплава. Боровский И. Б., Деев А. Н., Ильин Н. П.**, Тр. Ин-та металлургии АН СССР, 1957, вып. 2, 181—187

Описана установка РСАШ-2, изготовленная в Ин-те металлургии АН СССР, для колич. определения состава микрообъемов сплавов, изучения диффузионных процессов и распределения элементов по зерну. Установка состоит из микрофокусной рентгеновской трубки (30—50 *кв*) с катодом от электронографа ЭМ-4. Пучок электронов диам. в несколько μ попадает на шлиф исследуемого сплава, служащего антикатодом и перемещаемого микровинтами в горизонтальной плоскости со скоростью 10—160 μ/мин. В рентгеновскую трубку вмонтирован микроскоп с длиннофокусным объективом. Спектр получают на спектрографе с неподвижным кристаллом, изогнутым по цилиндрич. поверхности с радиусом 300 *мм*. Два подвижных связанных друг с другом плеча спектрографа несут на себе микрофокусную трубку и счетчик фотонов. Для определения интенсивности линий применяют блок аппарата УРС-50-И с записью спектра на самопишущем потенциометре. Высокую интенсивность характеристич. линий получают по обращенному методу фокусировки изогнутым кристаллом Дю-Монда. Аппаратура позволяет проводить анализ состава «в точке»: по записанной спектрограмме получают хим. состав. Ошибка анализа равна 2—5% при чувствительности 0,1—0,5%. Даны примеры распределения в многокомпонентном сплаве Re, W и Ni и распределения Cu по диффузному слою Cu — Zn.

Г. Кибисов

21301. **Тигель, состоящий из двух частей, для центрифугирования при работах с микрохимическими осадками. Фелдман, Элленберг** (Two-piece centrifuge crucible for handling microchemical precipitates. **Feldman Cyrus, Ellenburg Janus Y.**), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1557 (англ.)

Чтобы избежать переноса осадков из пробирки для центрифугирования в тигель для сушки или прокаливания предложена пробирка со съемной нижней частью, в которой можно сушить, прокаливать или растворять осадок. Обе части соединяются по косым поверхностям, покрытым смазкой, и скрепляются резиновой муфтой. Применяя меченые атомы Eu, авторы показали, что при осаждении Eu посредством Na_2CO_3 и Na_3PO_4 в предлагаемой пробирке в осадке после центрифугирования находится 99,9% Eu, при 100 γ Eu в пробе.

Б. Анваер

21302. **Автоматические дистилляционные колонны лабораторного типа. Крелль** (Automatische Kolonnen im Destillationslaboratorium. **Krell Erich**), Chem. Technik, 1957, **9**, № 5, 266—274 (нем.)

Описание конструкций полуавтоматич. и полностью автоматич. лабор. дистилляционных установок.

М. Панфилов

21303. **Непрерывная лабораторная дистилляция. Бирибауэр, Окли, Портер, Стеб, Стюарт** (Dench scale continuous distillation techniques. **Biribauer Frank A., Oakley Howard T., Porter Carter E., Staib John H., Stewart Joseph**), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 10, 1673—1678 (англ.)

Стеклянные дистилляционные колонны с перфорированными тарелками и вакуумной изоляцией, предложенные Олдершо (Oldershaw C. F., Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 1946, **18**, 673—677), успешно применяются для исследования различных проблем дистилляции, причем получаемые разультаты приложимы к промышленным установкам. Эти колонны изготовляются диам. 13—75 *мм* и имеют от 2 до 30 тарелок; типовые секции легко соединяются, что позволяет получить любое число тарелок. Описаны типы головок колонн; работа головок контролируется соленоидными клапанами, действующими от таймера. Непрерывная

подача исходной смеси производится насосами из мерного градуированного сосуда. Наиболее удобны шестеренчатые насосы, применяющиеся при подачах от 50 *см³/час* до 4 *л/час*, обеспечивающие равномерную подачу. Сильфонные насосы пригодны для подачи агрессивных смесей, так как в них можно создать промежуточный слой инертной жидкости. Плунжерные насосы применимы в отношении пассивных жидкостей, не вызывающих коррозии. Подача сильфонных и плунжерных насосов менее равномерна. Исходная смесь перед поступлением в колонну подогревается в стеклянном сосуде с электрообогревом. Куб колонны выполняется в виде стеклянной колбы с внешним электронагревателем. Уровень жидкости в кубе поддерживается неизменным, что достигается с помощью U-образного гидравлич. затвора, а там, где его нельзя применить (напр., при последовательно включенных колоннах), с помощью насосов, отбирающих нижний продукт в заданном кол-ве. Установки оборудованы системой автоматич. контроля, обеспечивающей устойчивую работу. Рабочие помещения имеют автоматически действующие системы огнетушения с помощью углекислоты. Особенно тщательное наблюдение требуется во время пуска установки. Кратко описаны практич. случаи использования дистилляционных установок рассмотренного типа. Ю. Петровский

21304. **Аналитическая перегонка в миниатюрных колонках. Разработка и испытание спиральной ленты из тефлона. Нерхейм** (Analytical distillation in miniature columns. Design and testing of teflon spinning band. Nerheim A. G.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1546—1548 (англ.)

Повышение скорости ленты увеличивает эффективность колонок со спиральной лентой, но теплота трения ограничивает возможность повышения скорости, поэтому вместо металлич. ленты разработана лента из тефлона, обладающего миним. коэф. трения. Тефлоновую ленту можно применять для т-р $< 280°$ во избежание выделения токсич. паров. Для смесей *н*-гептана с метилциклогексаном или с 2,2,4-триметилпентаном исследована зависимость числа теоретич. тарелок от скорости ленты для различных форм ленты. Сравнивается зависимость производительности (скорости перегонки) от числа теоретич. тарелок, перепада давления и задержки на колонках «Гиперкол», с металлич. и тефлоновой спиральной лентой. Сравниваются также результаты разгонки смеси циклогексан-бензол-*н*-гептан-метилциклогексан-*н*-октан на тех же колонках. Б. Анваер

21305. **Новая предохранительная промывная колба. Хюбнер** (Eine neue Sicherheitswaschflasche. Hübner Gerhard), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 8, 265—266 (нем.)

Описывается конструкция предохранительной колбы для барботажа газа через жидкость см. рис. Конструкция обеспечивает равномерность подачи газа и предупреждает унос жидкости в систему. Дается схема действия колбы. Я. Дрозорец

21306. **Насос для переливания кислот и ядовитых реактивов. Низовцев А. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1134

Насос состоит из стеклянного цилиндрич. корпуса, в который сверху впаяна стеклянная трубка, доходящая почти до дна, снаружи согнутая наклонно вниз и оканчивающаяся сливным носиком. Внизу к корпусу и к внутренней трубке припаяны клапаны для впуска и выпуска жидкости. Насос укрепляется на резиновой пробке в горле бутыли с жидкостью и действует при помощи разрежения создаваемого резиновой грушей, укрепленной на патрубке сверху. Прибор позволяет безопасно подавать к-ты и ядовитые жидкости на высоту 2—3 *м*. Б. Анваер

21307. **О спектральном распределении светочувствительности некоторых веществ и о светозащитных склянках. VI. Светозащитные склянки. Карльсен** (Om lysfølsomme stoffers spektralfølsomhed og om strålingsbesdyttende beholdere. VI. Lysbeskyttende beholdere. Carlsen Tage), Dansk tidsskr. farmaci, 1957, 31, № 9, 182—201 (датск.; рез. англ.)

Указаны условия, которым должно удовлетворять хранение светочувствительных фармацевтич. препаратов. Часть V см. РЖХим, 1957, 54009. Х. Багдасарьян

21308. **Диатермостат. Умштеттер** (Der Diathermostat. Umstätter H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 4, 266—272 (нем.)

Рассмотрены принципы устройства термостата, в котором колебания т-ры $< \pm 0{,}002°$. Из основного ур-ния регулирования следует, что затухание $\delta = \sqrt{\omega/2a}$, где ω — частота колебаний т-ры и a — температуропроводность. Большое δ может быть получено либо в термостате с малым объемом воды и сравнительно большой мощностью нагревателя, либо в случае большого объема воды и малой мощности при очень хорошей изоляции. Для уменьшения времени нагрева и периода колебаний т-ры нагрев производится переменным током, проходящим непосредственно через воду. Для того чтобы не происходил электролиз, частота тока выбирается достаточно высокой либо плотность достаточно малой. При таком способе нагрева контактный термометр реагирует значительно быстрее. Термостат снабжен чувствительным электронным реле, поэтому ток через контакты в термометре составляет несколько μa. Этим обеспечивается лучшая сохранность и большая чувствительность контактов. Проведено подробное исследование работы такого термостата. Колебания т-ры составляют $\pm 0{,}002°$. Если применение воды нежелательно, то в термостате может быть использован сжатый воздух. А. Лихтер

21309. **Точность электронного конденсационного гигрометра. Кадзахая** (光電管式露点濕度計の精度. 風早正宏), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 4, 199—202 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты испытаний электронного конденсационного гигрометра пропусканием через него воздуха с постоянной влажностью. Точность гигрометра $< 0{,}1°$ для точек росы от 0 до $-35°$. Роса на зеркале гигрометра стабильна в случае выпадения ее в виде воды при т-рах от 0° до $-10°$, а в случае выпадения в виде льда — при т-ре ниже $-20°$. Ввиду того что зеркало во время измерения имеет т-ру, соответствующую точке росы, удается избежать свойственной другим аналогичным приборам ошибки, выражающейся в несовпадении т-ры образования росы и действительной точки росы. Л. Абрамович

21310. **Определение влажности с использованием хлорида лития. Брюниг** (Feuchtigkeitsmessung nach dem LiCl-Verfahren. Brünig M.), Ind. Elektron., 1956, 4, № 2-3, 30—31 (нем.)

Описан прибор для определения относительной и абс. влажности, действие которого состоит в том, что через ткань, пропитанную р-ром LiCl, пропускают электрич. ток. При этом р-р нагревается и часть воды, содержащейся в ткани, испаряется, вследствие чего ее сопротивление повышается. В момент, когда р-р LiCl придет в равновесие с водяным паром, содержащим-

ся в окружающем воздухе или газе, между р-ром LiCl и средой устанавливается определенная разность т-р, величина которой характерна для определенной влажности. С изменением влажности среды для установления нового равновесия между р-ром LiCl и водяным паром окружающего газа требуется < 2 мин. С помощью предложенного прибора можно проводить определение влажности воздуха или газа в пределах от —20° до +60°. Прибор имеет самозаписывающее устройство, регистрирующее его показания через равные промежутки времени (2, 4, 15 или 30 сек.).

А. Немодрук

21311. **Вакуумная камера для исследования электрической дуги. Джонсон, Ито** (A vacuum arc study chamber. Johnson E. W. Itoh F. R.), Nat. Sympos. Vacuum. Technol. 1956. Trans. London — New York — Paris, Pergamon Press, 1957, 170—174 (англ.)

Подробно описана камера для вакуумной дуговой плавильной печи (П), позволяющая визуально наблюдать и фотографировать состояние электродов. В камере можно менять давление от атмосферного до 10^{-3} *мм* рт. ст. Наблюдение за дугой осуществляется в горизонтальном направлении при помощи перископич. устройства. Перемещение электродов печи производится автоматически с помощью регулятора. Вакуум создается тремя масляными диффузионными насосами бустерного типа и измеряется «альфатроном» и термопарным манометром.

А. Бабад-Захряпин

21312 П. **Ячейка электрода сравнения. Джексон** (Reference electrode units. Jackson J.). Англ. пат. 729575, 11.05.55

Патентуется конструкция каломельного электрода сравнения для измерения pH стеклянным электродом.

З. Соловьева

21313 П. **Аппарат для определения газов в органических жидкостях. Ойжинский** (Aparat do oznaczania gazów w cieczach ustrojowych. Ojrzyński Zdzisław). Польск. пат. 39481, 16.02.57

Аппарат, предназначенный для определения газов в органич. жидкостях (в частности для определения O_2 и CO_2 в крови), состоит из герметически закрываемого цилиндрич. стеклянного сосуда емк. ≤1,5 *мл*, калиброванного в единицах объема (цена деления 0,1 *мл*), к которому под острым углом присоединен сборник для реактива и под углом 90°, к последнему присоединена отводная трубка с краном для манометра. Трубка имеет 2 сгиба под углом 90°, причем уровень верхнего отрезка ее находится выше отверстия цилиндрич. сосуда. При выполнении определения аппарат погружают в водяную баню.

Т. Амбруш

См. также: Вакуумный рентгеновский тубус-спектрограф 20363. Рентгеновский спектрометр с кристаллом кварца 20364. Спектрометр со штарковской модуляцией 20403. Аппаратура для анализа кристаллов с помощью ядерного квадрупольного резонанса 20406. Конструкция вакуумных печей для кристаллизации 20511. Установка для измерения возраста органических материалов по C^{14} 20549. Калориметр для измерения теплот смешения 20598. Аппаратура для получения чистого кремния 20857. Прибор для автоматич. кулонометрич. титрования 21133. Приборы для опред. точки плавл. и затвердевания 21122

1958 г.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 21314—21656 № 7 10 апреля 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

21314. **Озонирование и озонолиз ароматических и гетероциклических соединений с точки зрения реакционной способности циклических систем. Вибаут** (Über Ozonisierung und Ozonolyse von Aromaten und Heterozyklen im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit des Ringsystems. Wibaut J. P.), Chimia, 1957, **11**, № 10, 298—304; № 11, 321—328 (нем.)

Обзор работ автора по изучению строения ароматич. и гетероциклич. соединений с помощью р-ции озонирования и по исследованию механизма озонирования. Библ. 62 назв. Л. К.

21315. **Озонирование 1,2-дибензоилпропена и 1,2-дибензоилэтилена. Правило Марковникова и первоначальная атака озона на ненасыщенную систему. Бейли, Бат** (Ozonolyses of 1,2-dibenzoylpropene and 1,2-dibenzoylethylene. Markownikoff's rule and the initial attack of ozone on an unsaturated system. Bailey Philip S., Bath Sheaffers S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3120—3124 (англ.)

Продолжая изучение р-ции озонирования непредельных соединений, авторы подвергли действию озона $C_6H_5COC(R){=}CHCOC_6H_5$ (I R = H и CH_3) в CH_3OH. Предложена следующая схема р-ции: один из крайних атомов кислорода +:O—O—O:−, являющийся электрофильным центром молекулы озона, атакует I (в соответствии с правилом Марковникова). Завершает атаку либо средний атом O с образованием активного комплекса (II), либо второй крайний атом O с образованием относительно прочного промежуточного соединения (III). Образование III менее вероятно. В дальнейшем в очень мягких условиях идет расщепление II на C_6H_5COCHO (IV) и диполярный ион $C_6H_5COC^{+}(R)OO^{-}$ (V). V с CH_3OH дает гидроперекись $C_6H_5COCR(OCH_3)$-OOH (VI), стойкую в чистом виде при ~20°. При нагревании VI с CH_3OH, спиртом, HCOOH, NaOH или C_5H_5N происходит гетеролитич. расщепление с образованием OH−, C_6H_5COOH (**VII**) (выход до 90%) и $RCOOCH_3$ (VIII). Наряду с гетеролитич. расщеплением VI идет, хотя и в значительно меньшей степени, гомолитич. разложение: $VI \rightarrow H\dot{O} + C_6H_5COC(R)(\dot{O})$-$OCH_3 \rightarrow VIII + C_6H_5\dot{C}{=}O \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5$ (IX). Р-ция I с HCl и HBr протекает с нарушением правила Марковникова с образованием $C_6H_5COCH(R)CHBrCOC_6H_5$, который в присутствии лед. CH_3COOH дегидратируется в 3-бром-4-R-2,5-дифенилфуран. 0,04 моля I (R = CH_3) озонировался в 15 *мл* CH_3OH и 45 *мл* CCl_4 (−40°). Получен VI (R = CH_3), выход 74%, т. пл. 60—61° (разл.; из петр. эф., 60—68°). Из фильтрата выделено 0,6 *г* VII, 0,2 *г* IX; гидрат IV, выход 61%. При озонировании I (R = H) в аналогичных условиях выход VI (R = H) 60%, т. пл. 68—69° (разл.; из петр. эф.), VII 1,6 *г*, фенилгидразона IX 0,5 *г* и гидрата IV 4 *г*. К смеси 8 *г*

$^{-}O—O^{\delta+}$---O ; $C_6H_5COC^{\delta+}(R)$—$CHCOC_6H_5$ II

O—O—O ; $C_6H_5COC(R)$—$CHCOC_6H_5$ III

NaJ, 5 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* CH_3OH прибавлено 1 *г* VI (R = CH_3). После обработки семикарбазидом получен семикарбазон 1-фенил-1,2-пропандиона, выход 75%, т. пл. 211—212° (из сп.). При аналогичном восстановлении VI (R = H) получен IV, выход озазона 1 *г*. В. Райгородская

21316. **Зависимость реакционной способности функциональных групп в парафиновых углеводородах от их положения в молекуле. VII. О зависимости скорости аминолиза изомерных *н*-октадецилхлоридов от положения хлора в молекуле. VIII. О влиянии температуры на образование первичных хлоридов при прямом хлорировании *н*-октадекана. Гейзелер, Азингер. IX. О составе продуктов прямого нитрования *н*-октадекана. Азингер, Гейзелер, Вирт** (Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel. VII. Über die Abhängigkeit der Aminolysegeschwindigkeit isomerer *n*-Octadecylchloride von der Stellung des Chlors in der Molekel. VIII. Über den Einfluss der Temperatur auf die Bildung primärer Chloride bei der direkten Chlorierung von *n*-Octadecan. Geiseler Gerhard, Asinger Friedrich. IX. Über die Zusammensetzung der Produkte der direkten Nitrierung von *n*-Octadecan. Asinger Friedrich, Geiseler Gerhard, Wirth Wolf-Dieter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1786—1789, 1790—1797, 1987—1997 (нем.)

VII. Сравнивались скорости аминолиза циклогексиламином изомерных октадецилхлоридов с хлором в положениях 1, 2, 4 и 7 между 90 и 110°. Константы скорости при 90° $k \cdot 10^5$ соответственно равны 1,82, 0,0211, 0,00684, 0,00668 сек.$^{-1}$, $E_{акт}$ составляет соответственно 14,8, 17,7 18,1, 18,4 *ккал/моль*. Значения lg A почти одинаковы (~4,0±0,2). Таким образом, отличия в скоростях р-ции обусловлены значениями энергии активации. Это подтверждает высказанное ранее предположение, что пространственные факторы, зави-

сящие от положения функциональных групп в парафиновых цепях, почти не сказываются при очень медленно протекающих р-циях. Октадециловый спирт нагревался с $SOCl_2$, после перегонки (т. кип. 140°/0,7 *мм*) и хроматографирования на силикагеле получен октадецилхлорид-1, т. пл. 18,3°, $n^{20}D$ 1,4520. Из *н*-гексадецилхлорида и CH_3CHO по Гриньяру получен октадеканол-2 (т. кип. 150—155°/1,3 *мм*, т. пл. 45—50°, выход 85%), аналогично предыдущему превращенный в октадецилхлорид-2, т. кип. 165°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4507, выход 66%. Соответственно из тетрадецилхлорида и *н*-масляного альдегида получен октадеканол-4 (т. кип. 155°/0,5 *мм*, выход 75%) и из него октадецилхлорид-4 (т. кип. 130°/0,3 *мм*, т. пл. —1°, $n^{20}D$ 1,4505, выход 76%); из гексилхлорида и *н*-додеканаля — октадеканол-7 (выход 85%) и из него октадецилхлорид-7 (т. кип. 107—110°/0,05 *мм*, т. пл. +0,5°, $n^{20}D$ 1,4502, выход 82%).

VIII. Используя полученные ранее данные о скорости аминолиза циклогексиламином изомерных октадецилхлоридов (см. предыдущий реферат), авторы изучили соотношение первичных и вторичных хлоридов в продуктах хлорирования *н*-октадекана (I). Показано, что повышение т-ры лишь незначительно изменяет соотношение между кол-вами хлора, вступающими в CH_3- и CH_2-группы. Тем же методом показано, что вторичные октадецилхлориды способны к образованию аддуктов с мочевиной, хотя и образуют их медленнее, чем первичные хлориды.

IX. Изучение нитрования I тремя различными методами показали, что образуются одинаковые смеси всех изомерных вторичных нитропроизводных. Прежние литературные данные об образовании исключительно 2-нитрооктадекана ошибочны: они вызваны тем, что при разделении смеси нитросоединений через семикарбазоны соответствующих кетонов всегда улавливается легче образующийся и труднее растворимый семикарбазон октадеканона-2. В данной работе идентификация нитрооктадеканонов (II) проведена путем окисления К-солей ациформ II в соответствующие кетоны, которые р-цией Байера — Виллигера переводились в эфиры, дававшие при действии NH_2OH гидроксамовые к-ты, разделявшиеся хроматографией на бумаге. Из 2 молей *н*-октадецилхлорида и 50 *г* Mg (500 *мл* эфира, 8 час. на водяной бане) после разложения разб. HCl при —5°, гидрирования над Ni для удаления примеси олефина получен I, т. пл. 27,2—27,5°, $n^{40}D$ 1,4315. Нитрование I проводилось по Коновалову (39 *г* I и 72 *г* 13% HNO_3 нагревались в трубке 6 час. при 130°); по Груддману (в 250 *г* I при 185° вводилось 107 *г* 64% HNO_3) по Гейзелеру (к 780 *г* I прибавлено 140 *г* N_2O_5, смесь под давлением N_2 50 *ат* пропускалась при 180° через стальную трубку длиной 1 *м* и диам. 5 *мм*, время контакта 1 мин.). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 71453. В. Потапов

21317. **Изучение спиртов с помощью меченых атомов. Часть II. Обмен кислорода-18 между *втор*-бутиловым спиртом и водой. Бантон, Ллуэллин** (Tracer studies on alcohols. Part II. The exchange of oxygen-18 between sec.-butyl alcohol and water. Bunton C. A., Llewellyn D. R.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3402—3407 (англ.)

Показано, что скорость рацемизации оптически деятельного *втор*-C_4H_9OH (I) в водн. р-рах $HClO_4$ и H_2SO_4 при 99,8° в 2 раза больше скорости кислородного обмена; следовательно, каждый акт обмена происходит в этих условиях с обращением конфигурации. Построены графики зависимости логарифмов коэф. константы скорости первого порядка для рацемизации и кислородного обмена от функции кислотности Хамметта. Обе линии имеют одинаковый наклон, близкий к единице, это указывает на то, что стадией, определяющей скорость в обоих процессах, является гетеролиз оксониевого иона (II): $C_2H_5(CH_3)CH\cdot\overset{+}{O}H_2$ II $\xrightarrow{\text{медленно}}$ $C_2H_5(CH_3)\overset{+}{C}H\cdots OH_2$ (III) $\xrightarrow{H_2O^{18}}$ $H_2\overset{+18}{O}CH(CH_3)C_2H_5$. В более конц. р-рах к-т ($\sim$4 молей) скорость рацемизации становится меньше, чем удвоенная скорость обмена. Это происходит потому, что образование олефина по схеме III $\xrightarrow{-H^+}$ $CH_3CH{=}CHCH_3$, незначительное при низких конц-иях к-т, возрастает с увеличением кислотности. Скорость рацемизации измерялась при 82,0 и 99,8°. Энергия активации рацемизации равна 36 *ккал моль*$^{-1}$. Вычисленная из этого энтропия активации равна +12,3 *ккал моль*$^{-1}$*град*$^{-1}$. Кислородный обмен изучался при контакте обычного I с H_2O^{18} и при контакте I, содержащего O^{18}, с H_2O^{16}. Предыдущую часть см. РЖХим, 1956, 46799. Р. Кудрявцева

21318. **Кинетическое сравнение влияния различных кислот на каталитическую гидратацию ацетонитрила. Травальи** (Confronto cinetico tra l'azione di diversi acidi sull'idratazione catalitica dell'acetonitrile. Travagli Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7—8, 830—836 (итал.)

Изучена кинетика гидролиза ацетонитрила в 3 н. р-рах HNO_3, $HClO_4$ и HCl в присутствии HgO или без него (1% и 1‰) при 70, 80 и 90°. Каталитич. эффект Hg^{2+} отсутствует в р-рах HCl и наиболее сильно проявляется в $HClO_4$ (приведены энергии активации и lg частотного фактора): HCl, 25200, 9,4 (без и с HgO); HNO_3, 25850, 9,85 (без HgO), 23850, 8,75 (с HgO); $HClO_4$, 25700, 9,6 (без HgO), 21800, 7,6 (с HgO). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 17769. С. Завьялов

21319. **Механизм гидратации нитрилов и мочевины, катализируемой ртутными солями. Травальи** (Meccanismi delle idratazioni dei nitrili e della urea catalizzate dai sali mercurici. Travagli Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 673—681 (итал.)

Приведен обзор работ автора по изучению гидролиза нитрилов, амидов, оксимов, уретинов, цианамидов и производных мочевины посредством минер. к-т в присутствии или отсутствие солей Hg^{2+}. Предложен механизм омыления нитрилов и мочевины в кислой среде. Библ. 27 назв. С. Завьялов

21320. **Интерпретация реакции алифатических первичных аминов с азотистой кислотой. Стрейтвизер** (An interpretation of the reaction of aliphatic primary amines with nitrous acid. Streitwieser Andrew, Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 861—869 (англ.)

В свете недавно опубликованной работы автора (РЖХим, 1958, 7802) обсуждаются литературные данные по механизму дезаминирования первичных аминов. Показано, что в ряде случаев р-ция протекает через диазониевый катион, распадающийся далее по различным направлениям. Библ. 112 назв. Р. К.

21321. **Кремнийорганические соединения. Часть XX. Влияние среды на реакцию между ионами триметилсилилметилбензоата и ионом гидроксила. Иборн, Паркер** (Organosilicon compounds. Part XX. Medium effects in the reaction between trimethylsilylmethylbenzoate ions and hydroxide ion. Eaborn C., Parker S. H.), J. Chem. Soc., 1957, March, 955—958 (англ.)

Изучена кинетика щел. гидролиза ионов триметилсилилметилбензоатов $(CH_3)_3SiCH_2C_6H_4COO^-$ (I) в воде и водн. CH_3OH. Р-ция исследовалась спектрофотометрически при разных конц-иях NaOH, LiOH и KOH (0,1—1 н). Эксперим. данные удовлетворительно объясняются теорией Бренстэда—Бьеррума. Скорость р-ции равна $k(f_A\cdot f_B/f_{\neq})\,c_A\cdot c_B$, где k — константа скорости р-ции при бесконечном разбавлении, f_A, f_B и $f_{\neq}$ коэф. активности реагентов и активного комплекса, c_A и c_B

конц-ии реагентов. Расчет f_i произведен по ф-ле $-\lg f_i = Z_i^2 \alpha \mu^{1/2} (1 + \beta d_i \mu^{1/2}$, где Z_i и d_i — заряд и диаметр иона i, μ — ионная сила р-ра, α и β — константы, зависящие от р-рителя и т-ры. Однако, при добавлении NaCl к реакционной смеси солевой эффект оказывается значительно меньшим, чем в случае едких щелочей. Реакционная способность I зависит от положения группы COO^- в кольце: $k_{пара} > k_{орто} > k_{мета}$, причем кажущиеся энергии активации соответственно равны 19,6, 21,2 и 21,9 *ккал/моль* (в воде) и 20,6, 22,4 и 22,9 *ккал/моль* (в 65% CH_3OH). В ином порядке происходит изменение предэкспоненциального множителя: $A_{пара} > A_{мета} > A_{орто}$, что по мнению авторов, объясняется электростатич. отталкиванием между группой COO^- и ионом OH^-. Часть XIX см. РЖХим, 1958, 17998. А. Савицкий

21322. **Катализ электролитами. III. Расщепление бензилфенилового эфира бромистым водородом в нитробензоле, хлороформе и четыреххлористом углероде. Драммонд, Истем** (Electrolyte catalysis. III. The cleavage of benzyl phenyl ether by hydrogen bromide in nitrobenzene, chloroform and carbon tetrachloride. Drümmond A. Y., Eastham A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3689—3693 (англ.)

Для изучения механизма каталитич. действия электролитов на р-цию расщепления С—О-связи исследована кинетика расщепления бензилфенилового эфира (I) бромистым водородом (II) в р-рах $C_6H_5NO_2$ (III) (25°), $CHCl_3$ (40°), CCl_4 (2,5°) в присутствии $(н\text{-}C_4H_9)_3NHBr$ (IV), $(н\text{-}C_4H_9)_4NBr$ (V), $(н\text{-}C_3H_7)_4NBr$ (VI), $(C_2H_5)_4NBr$ (VII) и бромистого пиридиния (VIII) по изменению конц-ии II в р-ре и давления паров II над р-ром. В III скорость $-d[\mathrm{II}]/dt = k[\mathrm{II}]^2[\mathrm{I}]$; введение перечисленных выше бромидов приводит к образованию комплекса бромид —II и увеличивает константы скорости в ряду VIII ≅ IV < V < VI < VII без изменения вида ур-ния скорости р-ции. В $CHCl_3$ кинетика р-ции имеет сложный характер, отличный от ур-ния, полученного для диэтилового эфира (Mayo F. R. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 426), каталитич. действие бромидов растет в ряду IV < VIII < V < VI < VII. В CCl_4 р-ция почти не идет, однако ускоряется твердыми солями, действующими как гетерогенные катализаторы. Предлагается механизм р-ции, в основном сходный с данным Майо (см. ссылку выше). Каталитич. действие электролитов объясняют образованием из соли ионной пары, которая ассоциируется с переходным состоянием и служит «мостиком» между образующимися и исчезающими ионами. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 431. В. Антоновский

21323. **Реакции, катализируемые основаниями. Сообщение VIII. Катализируемое натрием диспропорционирование фенилциклогексена. Дегидрирование и конденсация фенилциклогексана. Пайнс, Колобельский** (Base catalyzed reactions. Paper VIII. Sodium-catalyzed hydrogen disproportionation of phenylcyclohexene. Dehydrogenation and condensation of phenylcyclohexane. Pines Herman, Kolobielski Marjan), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1698—1700 (англ.)

Фенилциклогексен (I) при нагревании 5 час. до 200—220° с Na или Na + $C_6H_5CH_2Na$ количественно диспропорционируется, образуя 2 *экв*. фенилциклогексана (II) и 1 *экв* дифенила (III); H_2 при этом не выделяется. При повышении т-ры до 242° и увеличении продолжительности р-ции до 26 час. наблюдается незначительное выделение H_2, кол-во III увеличивается (58% II и 42% III) и образуется 3,4′-дифенилбифенил (IV), т. пл. 164—165° (из гексана-бзл.), и продукт (V) с. т. пл. 295° (из бзл.-диоксана). При кипячении 30 час. II с Na + $C_6H_5CH_2Na$ наблюдается выделение H_2 с образованием соответствующих кол-в III и тетрафенилов (ТФ). При нагревании III с Na + $C_6H_5CH_2Na$ (23 часа 240°) также образуется смесь ТФ, из которой выделен 4,4′-дифенилбифенил (VI), т. пл. 303° (из бзл.-диоксана). Авторы считают, что диспропорционирование протекает по цепному механизму через промежуточное образование карбанионов. Для выяснения влияния, оказываемого на диспропорционирование C_6H_5-группой, проведен опыт с 1-циклогексилциклогексеном (VII), который диспропорционируется значительно труднее, чем I; после кипячения 48 час. VII с Na + $C_6H_5CH_2Na$ при 224° прореагировало лишь 24% VII (продукт р-ции представляет собой 65% II, 20% циклогексилциклогексана и 15% III). Большая реакционноспособность I объясняется, по-видимому, тем, что он легко образует соответствующий карбанион, чем VII. VIII (т. кип. 127°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4944) получен дегидратацией 1-циклогексилциклогексанола. Приведены УФ-спектры IV—VI. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 18061. Н. Кологривова

21324. **Реакции, катализируемые основаниями. Сообщение IX. Алкоголяты натрия и калия в качестве катализаторов карбанионных реакций углеводородов. Пайнс, Шап** (Base catalyzed reactions. Paper IX. Sodium and potassium alkoxides as catalysts for carbanion reactions of hydrocarbons. Pines Herman, Schaap Luke), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2956—2958 (англ.)

Алкоголяты Na и K при нагревании до т-ры разложения в автоклаве в атмосфере N_2 катализируют р-ции, протекающие с промежуточным образованием карбанионов, напр., изомеризацию олефинов, дегидрирование моноциклич. терпенов, алкилирование боковой цепи алкилароматич. соединений олефинами. Авторы предполагают, что на первой стадии р-ции из алкоголята образуется метидный (или этидный) ион: $CH_3{-}C(CH_3)_2{-}O^- \rightarrow CH_3^- + CH_3COCH_3$. Это предположение подтверждается образованием в процессе р-ции CH_4 или C_2H_6 соответственно в зависимости от исходного алкоголята. Алкоголяты третичных спиртов обладают наибольшей каталитич. активностью, алкоголяты первичных спиртов наименьшей. Р. Кудрявцев

21325. **Стереохимия действия никеля Ренея. IX. Относительная скорость каталитического дейтерообмена в ядре фенилацетамида. Боннер** (The stereochemistry of Raney nickel action. IX. Relative extents of catalytic hydrogen-deuterium exchange in the nuclear positions of phenylacetamide. Bonner William A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2469—2471 (англ.)

Исследован изотопный обмен (ИО) водорода в фенилацетамиде (I) при обработке его дейтерированным никелем Ренея в кипящем C_2H_5OD. За 6 час. обменялось 49% водорода при α-атомах углерода и 42% в ядре. Общее содержание D в ядре находилось путем окисления I в бензойную к-ту с последующим определением в ней D. Относительное содержание D в орто-, мета- и пара-положениях равно 1 : 1,8 : 1,1 (определялось превращением I в анилин, который селективно бромировался с последующим определением D в продуктах бромирования). При статистич. распределении D это отношение должно соответствовать 2 : 2 : 1. Пониженное содержание D в орто-положении авторы объясняют стерич. препятствиями. Полученные результаты (отсутствие заметной селективности для дейтерообмена различных положений в ядре) опровергают для I предположение о промежуточном образовании адсорбированного карбониевого иона (РЖХим, 1956, 35729) ИО I в бензольном р-ре за 18 час. дает 6,5% D

в боковой цепи и 2,6% в ядре. Такое же кол-во (2,6%) D найдено при ИО чистого C_6H_6 за 36 час. Сопоставление результатов по ИО в I и C_6H_6 показывает, что в бензольном р-ре боковая цепь не влияет на ИО. Попытка дегидроксилировать амид L-миндальной к-ты для получения L-α-дейтероацетамида в тех же условиях привела лишь к оптич. неактивному веществу. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 74301. Н. Высоцкая

21326. **Ароматическое арилалкилирование. Часть I. Трифенилметилирование *o*-крезола в смеси серной и уксусной кислот. Боннер, Клейтон, Вильямс** (Aromatic arylalkylation. Part I. The triphenylmethylation of *o*-cresol in sulphuric acid-acetic acid. Bonner T. G., Clayton J. M., Williams Gwyn), J. Chem. Soc., 1957, July, 2867—2872 (англ.)

Изучена кинетика р-ции, протекающей в р-ре H_2SO_4 и CH_3COOH, между трифенилметанолом (I) и *o*-крезолом (II), приводящая к образованию (4′-окси-3-метилфенил)-трифенилметана (III). Найденное соответствие между скоростью р-ции и степенью ионизации I в широкой области конц-ии H_2SO_4 (0—40%) и CH_3COOH (95—55%) указывает на то, что имеет место электрофильная атака иона $(C_6H_5)_3C^+$: $II + (C_6H_5)_3C^+ \rightarrow III + H^+$. Коричневая окраска реакционного р-ра, по-видимому, связана с образованием комплекса иона $(C_6H_5)_3C^+$ с II. Р. Кудрявцев

21327. **Изучение механизма реакции третичных аминов со сложными эфирами. Витт С. В., Кудрявцев Р. В.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2799—2805

Изучен механизм р-ции третичных аминов со сложными эфирами на примере взаимодействия метилового эфира бензойной к-ты (I), меченного в карбонильной группе O^{18}, и оптически активного D-(+)-N-диметил-α-фенэтиламина (II). Оказалось, что в процессе р-ции (18 час., 195°) α-фенэтильный радикал претерпевает обращение конфигурации с образованием правовращающего α-фенэтилбензоата (III), принадлежность которого к L-ряду была установлена на основании того, что продуктом его гидролиза является L-(—)-α-фенэтиловый спирт. Оказалось, далее, что избыток O^{18}, находившийся в карбонильной группе исходного I,

$$I + II \rightarrow \left[C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{O}: + \overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}H(CH_3) - \overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 \right] \rightarrow III + N(CH_3)_3$$

поровну распределен в полученном III в обоих возможных положениях — в эфирном и карбонильном. На основании этих результатов предложена схема р-ции. Контрольным опытом доказано, что усреднение изотопного состава кислорода действительно обусловлено выравниванием функций кислорода в процессе р-ции и не является результатом многократного обмена α-фенэтильного радикала между III и II. Р. Кудрявцев

21328. **Исследования в области соединений, меченных C^{14} и N^{15}. Сообщение 8. Изучение механизма реакции азоксисочетания. Шемякин М. М., Майминд В. И., Вайчунайте Б. К.** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 10, 1260—1262

Реакция азоксисочетания $C_6H_5N^{15}O$ (I-N^{15}) (37,2 ат.% N^{15}) с C_6H_5NHOH в токе N_2 в присутствии 7%-ного спирт. KOH (2 мин.) приводит к образованию азоксибензола-N^{15} (II), выход 92%. Для изучения изотопного состава II бромировали, полученный $C_6H_5N(O)NC_6H_4$-Br-*n* восстанавливали (Sn + HCl) до анилина и *n*-броманилина, которые разделялись в виде ацетильных производных и превращались через NH_4Cl в N_2. Изотопный состав измеряли масс-спектрометрически. Найдено, что избыток N^{15} в исходном I-N^{15} распределялся поровну между обоими N-атомами II. Отсюда следует, что образованию II предшествует возникновение промежуточного $C_6H_5N^{15}(OH)N(OH)C_6H_5$ с химически равноценными N-атомами. Сообщение 7 см. РЖХим, 1958, 17756. В. Майминд

21329. **К химизму перемещения арила при бекмановской перегруппировке. Хёйсген, Витте, Вальц, Йира** (Zum Chemismus der Arylwanderung bei der Beckmann-Umlagerung. Huisgen Rolf, Witte Josef, Walz Helmut, Jira Waltraud), Liebigs Ann. Chem., 1957, 604, № 1-3, 191—202 (нем.)

Спектральным методом измерена скорость перегруппировки 2,4,6-тринитрофениловых эфиров замещ. ацетооксимов $RC_6H_4C(CH_3){=}NOC_6H_2(NO_2)_3$-2,4,6 (I), в N-тринитрофенилацетарилиды $RC_6H_4N(COCH_3)C_6H_2$-

$$\overset{\bullet}{R}C_6H_4 \cdots \overset{N}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \quad A$$

$(NO_2)_3$-2,4,6 (II) в 1,4-дихлорбутане. Для I ниже приведены R, т. пл. в °C, 10^6 *k* в $сек^{-1}$ (экстраполировано на 70°), $t_{акт.}$ в *ккал*, lg A), т. пл. соответствующего II в °C: H, 111—112, 82,8, 25,3, 12,0, 198—199; *n*-CH_3, 105—106, 758, 24,4, 12,5, 171,5—172; *м*-CH_3, 112, 248, 25,0, 12,4, 169; *o*-CH_3, 83, 35500, 22,2, 12,5, 198; *n*-CH_3O, 93—94, 13270, 22,1, 12,2, 201; *м*-CH_3O, 114—115, 113, 26,4, 12,8, 161; *o*-CH_3O, 84, 68500, 21,2, 12,3, 171; *n*-Cl, 131,5—132,5, 12,5, 28,7, 13,4, 193,5—194,5; *м*-Cl, 121—122, 2,50, 27,5, 11,9, 205—206; *o*-Cl, 132, 79,5, 26,4, 12,7, 177—178; *n*-F, 123—124, 32,8, 28,8, 13,9, 171; *n*-Br, 129—130, 11,2, 28,4, 13,1, 146,5—147,5; *n*-J, 133—134, 17,8, 26,3, 12,0, 151—152; *n*-C_6H_5, 110, 347, 24,8, 12,3, 236; *n*-$COOC_2H_5$, 142, 2,27, 29,9, 13,4, 197; *n*-NO_2, 162,5—163, 0,02, —, —, —; *o*-NO_2, 143, 0,17, —, —, —. Для пара- и мета-заместителей в общем соблюдается ур-ние Хамметта; $\rho = -4{,}1$. Полученные результаты и данные предыдущей работы (РЖХим, 1957, 22775) согласуются с тем, что миграция арила протекает на стадии, определяющей скорость через образование промежуточного катиона A. Характер влияния заместителей указывает, что эта перегруппировка является р-цией электрофильного замещения в кольце. Г. Балуева

21330. **Подтверждение внутримолекулярной природы реакции Гофмана с помощью двойной метки. Проссер, Илил** (Confirmation of the intramolecular nature of the Hofmann «haloamide» reaction by double labeling. Prosser Thomas J., Eliel Ernest L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2544—2548 (англ.)

Для подтверждения стереохимич. данных о внутримолекулярности перегруппировки Гофмана исследован изотопный состав анилина, полученного из смеси равных кол-в *м*-D-$C_6H_4CONH_2$ (I) (содержание D 13,55 ат.%) и $C_6H_5CON^{15}H_2$ (II) (содержание N^{15} в аминогруппе = 33,4 ат.%) при действии на них NaOCl по методике, описанной ранее (Fones, White, Arch. Biochem., 1948, 20, 118). Изотопный анализ продуктов р-ции производился масс-спектрометрически (точность метода ~4%). Отсутствие в продуктах р-ции анилина, содержащего одновременно N^{15} и D, свидетельствует, по мнению авторов, о том, что р-ция по крайней мере на 96% внутримолекулярна (точность метода ~4%). I синтезирован по схеме *м*-D-$C_6H_4CH_3 \rightarrow$ *м*-D-C_6H_4-$COOH \rightarrow$ *м*-D-$C_6H_4CONH_2$; II получен действием $N^{15}H_3$ на C_6H_5COCl. Н. Высоцкая

21331. **Перегруппировка α,β-непредельных спиртов в насыщенные альдегиды и кетоны. Часть II. Течение перегруппировки. Грин, Хиккинботтом** (The rearrangement of α,β-unsaturated alcohols to saturated aldehydes and ketones. Part II. The course of the rearrangement. Green M. B., Hickinbottom W. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3270—3274 (англ.)

В продолжение работы (см. часть I, РЖХим, 1958, 11172) определены константы скорости (*k*) превращения $CH_2{=}C(R)CH_2OH$ (I) и $CH_3C(R)OH-CH_2OH$

(II), в случае R = CH_3, **Ia** и **IIa**, в *изо*-C_3H_7CHO в присутствии H_2SO_4 в водно-диоксановом р-ре при 90 ± 0,1°. Перегруппировка как **Ia**, так и **IIa** является р-цией первого порядка. Найдено, что k не зависит от исходной конц-ии I и II в пределах 0,02—0,15 *моля/л*. Измерены значения k для р-ров **Ia**, **IIa**, CH_2=$CHCH_3CHCH_3$-OH и $HOC(CH_3)_2CH(CH_3)OH$ при конц-иях H_2SO_4 от 0,5 до 10%. k пропорциональны кислотной функции H_0 Хамметта. Приведены значения k для I и II (0,05 *M* р-р в водн. диоксане (3 : 1), 2%-ная H_2SO_4, 90° ± 0,1°). Даны R, 10^4 k мин.$^{-1}$ для I и 10^4 k мин.$^{-1}$ для II: H, 0,02, 0,02; CH_3, 38,2, 40,8; C_2H_5, 30,4, 34,1; C_3H_7, 23,6, 30,6; *изо*-C_3H_7, 23,6, 27,4; C_4H_9, 29,4, 39,1; *трет*-C_4H_9, 16,4, 19,4. Сравнение k для I и II показывает одинаковое влияние замещения: заместитель в β-положении облегчает прототропное превращение, α- и γ-заместитель препятствует ему. Способность к прототропному превращению связана с величиной основности γ-C-атома. Активирующее влияние β-заместителя падает в ряду $CH_3 > C_2H_5 >$ *изо*-$C_3H_7 >$ *трет*-C_4H_9, что соответствует порядку участия этих групп в эффекте сверхсопряжения. Полученные результаты согласуются с представлением об участии в перегруппировке I и II общего промежуточного иона $CH_3C^{+}RCH_2OH$. К. Вацуро

21332. **Перегруппировка и расщепление кетонов в серной кислоте. Стайлс, Мейер** (Rearrangement and cleavage of ketones in sulphuric acid. Stiles M., Mayer R. P.), Chemistry and Industry, 1957, № 41, 1357—1358 (англ.)

Предварительное сообщение о результатах изучения перегруппировки гексаметилацетона (I) в 3,3,4,4-тетраметилпентанон-2 (II) в смесях H_2SO_4-вода. Построена кривая зависимости логарифма константы скорости 1-го порядка от конц-ии H_2SO_4, общая форма кривой позволяет предположить такой механизм р-ции, в котором переходное состояние очень напоминает сопряженную к-ту кетона. Отсутствие параллелизма при низких кислотностях между полученной кривой и функцией кислотности Хамметта (H_0) авторы приписывают тому, что отношение коэф. активности основания и сопряженной к-ты для I меняется иным образом, чем в случае индикаторного основания, использовавшегося для определения шкалы H_0. Авторы считают, что перегруппировка, по-видимому, включает ступенчатый обмен метильной и третично-бутильной группы у соседних углеродных атомов. Р. Кудрявцев

21333. **Перегруппировки при окислении тетраацетата свинца. Криге, Димрот, Нолль, Зимон, Вейс** (Umlagerungen bei Oxydationen mit Bleitetraacetat. Criegee Rudolf, Dimroth Peter, Noll Klaus, Simon Renate, Weis Claus), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1070—1081 (нем.)

Исследовано взаимодействие $Pb(CH_3COO)_4$ (I) с винилацетатом (II), диоксеном (III) и *n*-метоксистиролом (IV). При действии I на II получается 1-этокси-1,2-диацетоксиэтан (V). I и III образуют 2,3-диацетоксидиоксан (VI), идентичный с в-вом, полученным из 2,3-дихлордиоксана и CH_3COOK. При действии на III CH_3COOH получается 2-окси-3-ацетоксидиоксан (VII), который при ацетилировании превращается в VI. При действии HBr на VI образуется 2,3-дибромдиоксан (VIII). Авторы предполагают, что ацетоксигруппы в VI занимают диэкваториальное *транс*-положение. При взаимодействии I и IV в CH_3COOH или в C_6H_6 образуется вместо нормального продукта окисления диацетат *n*-метоксифенилацетальдегида (IX — альдегид). Если проводить р-цию между I и IV в CH_3OH, то образуется смесь диметилацеталя IX и метилацетальацетата IX. При окислении IV $Pb(OCOC_6H_5)_4$ получается дибензоат IX. Аналогично *o*-метоксистирол (X) окисляется I в диацетат *o*-метоксифенилацетальдегида (XI). Расположение двух $OCOCH_3$- групп в диацетате IX при одном C-атоме подтверждается сравнением с диацетатом *n*-метоксифенилгликоля (XII), полученного действием $Pb(OCOCH_3)_2$ на *n*-метоксифенил-α,β-дибромэтан (XIII). С целью выяснения механизма р-ции синтезирован енолацетат IX (XIV). Показано, что XIV не реагирует с CH_3COOH в условиях р-ции I и IV. С той же целью исследовано окисление I, α-метил-*n*-метоксистирола (XV) и 1,1-*бис*-(*n*-метоксифенил)-этилена (XVI). При взаимодействии I с XV, наряду с диацетатом *n*-метокси-α-метилстирилгликоля (XVII), образуется *n*-метоксифенилацетон (XVIII). I и XVI образуют дезоксианизоин (XIX). Образование XVII и XIX доказывает, что α-CH-группа исходного олефина в ходе р-ции мигрирует в β-положение, превращаясь в —$CH(OAc)_2$-группу. Аналогичная перегруппировка должна происходить и при р-ции I с IV. Механизм, предполагающий атаку олефина в β-положение OAc^{+} катионом с последующей миграцией OAc-остатка в α-положение через промежуточный циклич. катион (XX), исключается, так как при действии CH_3COOAg на изомерные *n*-метокси-(α-бром-β-ацетоксиэтил)-бензол (XXI) и *n*-метокси-(α-ацетокси-β-бромэтил)-бензол (XXII) образуется лишь XII. Авторы считают, что механизм р-ции заключается в электрофильной атаке $Pb(OAc)_3^{+}$-катиона с последующим распадом продукта присоединения на карбониевый ион и $Pb(OAc)_3^{-}$-анион, перегруппировке β-OAc-группы в α-положение и присоединении ацетаниона к α-C-атому образовавшегося карбониевого иона.

H_2C---O, R—CH---O, + , C—CH_3 XX

20 *г* II окисляли 95 *г* I в 150 *мл* CH_3COOH при т-ре не выше 30°. Получали V, выход 70%, т. кип. 103—105°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4133. При проведении р-ции в абс. C_6H_6 выход V 89%. 0,38 *г* V встряхивали 1 час с 0,25 *г* хлоргидрата семикарбазида в 3 *мл* воды. Добавляли 0,25 *г* CH_3COONa и получали 0,21 *г* семикарбазона ацетоксигликольальдегида (XXIII — альдегид), т. пл. 170° (разл.; из воды), *n*-нитрофенилгидразон XXIII, т. пл. 144° (из CH_3OH). 9,3 *г* III окисляли 55 *г* 85%-ного I в CH_3COOH. Выход VI 74%, т. пл. 104—105° (из воды). К 52 *г* 11,8%-ной CH_3COOH в CH_3COOH прибавляли 6,5 *г* III, выдерживали 20 мин. при 40°. Получали VII, выход 58%, т. кип. 108°/0,2 *мм*; *n*-нитробензоат VII, т. пл. 121° (из CH_3OH). 4 *г* VI и несколько капель CH_3COOH смешивали при —80° в автоклаве с 20 *г* жидкой безводн. HBr. Смесь выдерживали 2 часа при 20°, испаряли и обрабатывали эфиром. Выход VIII 62%, т. пл. 62°. 15 *г* IV окисляли 52 *г* I аналогично II. Выход диацетата IX 94%, т. пл. 52° (из петр. эф.). При проведении р-ции в C_6H_6 выход диацетата IX 70%; семикарбазон IX, т. пл. 168—169° (из бзл.). При кипячении 7,5 *г* диацетата IX с 0,5 *г* CH_3COONa в 30 *мл* CH_3OH получали IX, выход 42%, т. кип. 76°/2 *мм*. 10 *г* IV окисляли 43 *г* I в р-ре 150 *мл* абс. CH_3OH при охлаждении. Кристаллизацией продукта р-ции из петр. эфира получали метилацетальацетат IX, выход 57%, т. пл. 63°. Из фильтрата получали диметилацеталь IX, выход 22%, т. кип. 114—114,5/1,2 *мм*, $n^{22}D$ 1,5062. Смесь 5 *г* IV, 26 *г* $Pb(OCOC_6H_5)_4$ и 50 *мл* абс. C_6H_6 кипятили 2 часа, фильтровали, удаляли р-ритель и остаток обрабатывали CH_3OH. Получали дибензоат IX, выход 61%, т. пл. 83° (из петр. эф.). 5 *г* X окисляли I аналогично II. Выход XI 64%, т. пл. 64°; семикарбазон XI, т. пл. 159°. Смесь 20 *г* $Pb(OCOCH_3)_2$, 100 *мл* CH_3COOH и 10 *г* XIII нагревали 12 час. при 140°. Получали XII, выход 72%, т. пл. 41,5° (из петр. эф.), т. кип. 127°/0,3 *мм*. Омыление 5 *г* XII смесью 50 *мл* CH_3OH, 5 *г* KOH и 5 *мл* воды дало с выходом 64% *n*-метоксифенилгликоль, т. пл.

80,5° (из C_6H_6). 10 *г* XV окисляли **I**, как обычно. Перегонкой выделяли **XVIII**, выход 48%, т. кип. 82—82,5°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5259, семикарбазон **XVIII**, т. пл. 174°, и XVII, выход 19%, т. кип. 118—119°/0,8 *мм*. 2,5 *г* XVI окисляли 4,3 *г* I в 50 *мл* CH_3COOH (2 часа, 60°). Получали XIX, т. пл. 110—111°. 4 *г* **XII** смешивали с 20 *мл* 17%-ного р-ра HBr-газа в CH_3COOH, выдерживали 20 мин. и удаляли р-ритель в вакууме. Перегонкой выделяли ~3 *г* XXI (нестоек). К 28 *г* безводн. CH_3COONa в 200 *мл* CH_3COOH добавляли 50 *г* **XIII**. Смесь размешивали 1 час при 90°, разбавляли водой и извлекали эфиром. Перегонкой при 60° (в бане) и 0,001 *мм* получали XXII. При нагревании **XXII** при 160° и 10 *мм* и затем перегонке при 3 *мм* образуется *n*-метокси-ω-бромстирол, выход 41%, т. пл. 51°. Р-р 5,2 *г* **XXI** в 50 *мл* CH_3COOH прибавляли по каплям при 100° к р-ру 3,5 *г* CH_3COOAg в 150 *мл* CH_3COOH. Смесь выдерживали 3 часа при 100°, отгоняли CH_3COOH, обрабатывали водой и извлекали C_6H_6. Получали XII, выход 79%. Аналогично из **XXII** и CH_3COOAg (12 час., 140°) получали XII с выходом 80%. В. Антонов

21334. **Ориентация в алифатическом замещении. IX. Дейтерный изотопный эффект в окислении алкилароматических углеводородов. Механизм взаимодействия перекисных радикалов. Р а с с е л л** (Directive effects in aliphatic substitutions. IX. Deuterium — isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. R u s s e l l G l e n A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3871—3877 (англ.)

Используя распад α,α′-азодиизобутиронитрила в качестве р-ции зарождения радикалов, на основании определения скорости поглощения O_2 и содержания перекиси в продуктах при окислении кумола (I), α,D-кумола (II), этилбензола и α-D-этилбензола (III) O_2 при 60° определены: изотопный эффект ($k_H : k_D$) р-ции перекисных радикалов ROO· с **I** и **II**, равный

CH₃ O—O—O ... A
C₆H₅—C—H ... O—CH(CH₃)C₆H₅

5,5 (возможно в пределах 4,5—7,2); изотопный эффект образования нерадикальных продуктов по р-ции $2C_6H_5—CD(CH_3)COO· \rightarrow C_6H_5COCH_3 + C_6H_5CD(OD)-CH_3 + O_2$, равный 1,9. Рекомбинация перекисных радикалов происходит с образованием циклич. переходного состояния типа *A*. Анализируется зависимость изотопного эффекта в р-циях атомов и радикалов с C—H(D)-связями в зависимости от реакционноспособности радикалов и прочности разрываемой связи. III получен р-цией α-фенэтилхлорида с $LiAlD_4$. Этил-(d_4)-бензол получен дейтерированием фенилацетилена над PtO_2, выход 41,5%. II синтезирован действием DCl на металлорганич. соединение, образовавшееся при действии K, Na-сплава на α,α-диметилбензилметиловый эфир. В. Антоновский

21335. **Радикальный и ионный механизм алкилирования ароматического ядра. V. Бензилирование нафталина. Ц у к е р в а н и к И. П., С е м е ш к о Г. С.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1143—1146

Изучена конденсация хлористого бензила с нафталином в различных условиях. При проведении р-ции в присутствии $AlCl_3$ образуется только β-бензилнафталин. В тех же случаях, когда возможен неионный механизм р-ции (термич. бензилирование при 180—220°, бензилирование в присутствии Cu или $ZnCl_2$ при 80—90°), преимущественно образуется α-бензилнафталин (выход соответственно 14, 60 и 49%). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 17780. М. Вольпин

21336. **Химия *n*-ксилиленов. I. Получение растворов псевдобирадикалов. Э р р е д, Л а н д р у м** (The chemistry of *p*-xylylene. I. The preparation of solutions of pseudodira. dicals. E r r e d e L. A., L a n d r u m B. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4952—4955 (англ.)

Показано, что при пиролизе (1000°, 4 *мм*, в струе) *n*-ксилола, 2-хлор-*n*-ксилола и 2-метил-*n*-ксилола с последующим немедленным замораживанием продуктов в гексане при —78° образуются р-ры сравнительно устойчивых псевдобирадикалов (по-видимому, хиноидного строения), которые с йодом образуют дийодиды *n*-ксилилена [т. пл. 176—177° (из сп.)], 2-хлор-*n*-ксилилена (т. пл. 146,5—147,0) и 2-метилксилилена [т. пл. 152,0—154,5° (разл.)]. При нагревании р-ра до ~20° образуются поли-*n*-ксилилены. Добавка ингибиторов не повышает стабильности р-ров *n*-ксилиленов. В. Антоновский

21337. **Актуальные проблемы номенклатуры органических соединений. Т е р е н т ь е в А. П., П о т а п о в В. М.** (Aktuelle Probleme der organischchemischen Nomenklatur. T e r e n t j e w A l e x a n d e r P., P o t a p o w V i k t o r M.), Chem. Technik, 1957, 9, № 11, 667—672 (нем.)

Критически рассмотрены Женевская и Льежская номенклатуры органич. соединений и изложены основные принципы «систематической номенклатуры» (см. РЖХим, 1957, 54326). М. В.

См. также: Строение органич. соед. 20351, 20361, 20379, 20395, 20415, 20422, 20462, 20643. Реакционная способность 20355, 20750—20753, 20874. Механизмы и кинетика р-ций. см. раздел *Кинетика* и рефераты 20892, 20909

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

21338. **Исследование алкиндиолов. 1. Синтез 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 из карбида кальция. Т а м а т э, К и н о с и т а** (アルキンジオール類の研究. 第1報. カルシウムカーバイドより, 2,5-ジメチルヘキシン-3-ジオル-2,5の合成.玉手英四郎,木下正一), 工業化學雑誌,Ког̄ё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec. 1957, 60, № 6, 729—730 (японск.)

Изучена р-ция ацетиленирования ацетона (I) до 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (II) с помощью CaC_2 в присутствии KOH. Определено влияние на выход II чистоты CaC_2 (размер частиц 24 меш), мол. отношения CaC_2 : KOH и I : CaC_2, т-ры, времени р-ции и р-рителей (C_6H_6 и диметилформамид). Максим. выход II 81%. II получен при ведении р-ции в C_6H_6, использовании 73%-ного CaC_2, мол. соотношениях CaC_2 : KOH : I 1 : 2,3 : 3,4 при 21° за 40 час. Л. Яновская

21339. **О спиртах с α-ацетиленовыми и δ-этиленовыми связями. К о л о н ж, Ф а л ь к о т е** (Sur les alcools α-acéthyléniques δ-éthyléniques. C o l o n g e J e a n, F a l c o t e t R o b e r t), Bull. Soc. Chim. France, 1957, № 10, 1166—1169 (франц.)

Описано получение спиртов общей ф-лы $RR'C(OH)-C{\equiv}CCH_2CR''{=}CHR'''$ (I) действием галоидных соединений аллильного типа (ГА) на Cu-производные α-ацетиленовых спиртов и расщепление I с образованием аллилацетиленовых углеводородов. К р-ру 130 *г* NH_4Cl и 35 *г* Cu_2Cl_2 в атмосфере N_2 прибавляют 0,33 моля ацетиленового спирта, нейтрализуют 30 *мл* р-ра NH_4OH, прибавляют 0,36 моля ГА, нагревают до 40° (если т-ра не поднимается самопроизвольно) и перемешивают до обесцвечивания (pH 1—2), из эфирного экстракта выделяют I перегонкой или с водяным па-

ром. Получены спирты [здесь и далее приведены спирт (исходные в-ва), выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $nD(t°)$, $d_4(t°)$, т. пл. фенилуретана (из петр. эф.)]: гексен-5-ин-2-ол-1 (пропаргиловый спирт (II) и $CH_2{=}CHCH_2Br$), 13, 74/13, 1,4820 (22), 0,980 (24), 63 (гидрирование над скелетным Ni дает гексанол-1); 5-метилгексен-5-ин-2-ол-1 (II и $CH_2{=}C(CH)_3CH_2Cl$ (III)): 13,85/14, 1,4770 (20), 0,927 (21), 70; 6-фенилгексен-5-ин-2-ол-1 (II и $C_6H_5CH{=}{=}CHCH_2Br$ (IV)), в конце р-ции нагревают (3 часа, 40°), подкисляют до pH 1), 8, 143/3, 1,5873 (23), 1,061 (23), 80; 2-метилгептен-6-ин-3-ол-2 (V) [$(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH$ (VI) и $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (или Br)], 53, 71/16, 1,4631 (15), 0,890 (18) (гидрирование дает 2-метилгептанол-2) —; 2,6-диметилгептен-6-ин-3-ол-2 (**VII**) (**VI** и **III**), 50, 75/12, 1,4640 (20), 0,886 (21), —; 2-метил-7-фенилгептен-6-ин-3-ол-2 (**VIII**) (**VI** и **IV**), 45, 124/2, 1,5568 (21), 1,002 (21), —; (гидрирование дает 2-метил-7-фенилгептанол-2, т. кип. 122°/3,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,5010, d_4^{22} 0,938). К р-ру 130 *г* NH_4Cl и 35 *г* Cu_2Cl_2 в 450 *мл* воды (в атмосфере N_2) прибавляют 28 *г* **VI**, 30 *мл* р-ра NH_4OH и 70 *г* 2,3-дибромпропена-1, перемешивают 36 час., из органич. слоя выделяют 2-метил-6-бромгептен-6-ин-3-ол-2, выход 50%, т. кип. 110°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,5003, d_4^{24} 1,319. Аналогично получают 2-метил-8-хлороктен-6-ин-3-ол-2 (1,4-дихлорбутен-2 и Cu-производное VI), 28, 103/17, 1,4792 (22), 1,018 (22), и немного 2,11-диметилдодекадиин-3,9-ен-6-диола-2,11 (из фракции с т. кип. 125—130°/13 *мм*), т. пл. 88° (из эф.); 3-этилоктен-7-ин-4-ол-3 (Cu-производное $(C_2H_5)_2C(OH)C{\equiv}CH$ и $CH_2{=}CHCH_2Cl$), 30, 87/14, 1,4650 (21), 0,889 (21); диацетиленовый спирт 2-метилгептадиин-3,6-ол-2 (Cu-производного VI и $HC{\equiv}CCH_2Br$), 32, 88/18, 1,4900 (22), 0,942 (22); аллилацетилен (**V** и C_2H_5ONa), 43, 43/760, —, 0,746 (8); 4-метилпентен-4-ин-1 (из **VII**), 50, 76—77/750, 1,4550 (21), 0,763 (21). Подобное расщепление VIII привело лишь к продуктам осмоления. В. Р.

21340. **Действие анионообменников в реакции цианэтилирования. Мастальи, Ламбер, Франсуа** (Action des échangeurs d'anions dans la réaction de cyanoéthylation. Mastagli P., Lambert P., M-lle, Francois G.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1108—1110 (франц.)

Описаны р-ции цианэтилирования в присутствии анионообменной смолы амберлит-410 (СА). К нагреваемому (100°, 4—9 час.) в присутствии СА р-ру реагента в *трет*-C_4H_9OH или диоксане прибавляют $CH_2{=}CHCN$ в том же р-рителе. Приведены исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во $CH_2{=}CHCN$, СА в *г*, продукт р-ции, его выход в %, т. кип. в °С/*мм*, nD (т-ра в °С): *н*-C_4H_9OH, 45, 32,20, *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2CN$, 33, 110/25, 1,415 (20); *изо*-C_3H_7OH, 30, 26, 21, *изо*-$C_3H_7OCH_2CH_2CN$, 26, 76—80/25, 1,408 (19); $C_6H_5CH_2OH$, 54, 25, 20, $C_6H_5CH_2OCH_2CH_2CN$, 41, 158/15, 1,513 (18); C_6H_5OH, 20, 11, 20, $C_6H_5OCH_2CH_2CN$, —, 110—130/5, т. пл. 60°, —; $C_6H_5COCH_3$, 40, 39, 20, $C_6H_5COC(CH_2CH_2CN)_3$, —, т. пл. 126° (из целлозольва), —; циклогексанон, 29, 63, 30, 2,2,6,6-тетра-(β-цианэтил)-циклогексанон, —, т. пл. 164°, —; 2-этилбутаналь, 25, 15, 20, 2-(β-цианэтил)-2-этилбутаналь, —, 135/15, 1,446 (19); 2-этилгексаналь, 38, 17, 20, 2-(β-цианэтил)-2-этилгексаналь, —, 140—142/5, 1,455 (19); $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 25, 8, 20, $C(CH_2CH_2CN)_2(COOC_2H_5)_2$, —, 230—235/13, т. пл. 60°, —; CH_3NO_2, 20, 53, 20, $O_2NC(CH_2CH_2CN)_3$, —, т. пл. 114° (из сп.), —; $HCONH_2$, 15, 36, 20, $HCON(CH_2CH_2CN)_2$, —, 118—122/20, 1,449 (18). В. Руденко

21341. **Синтез хлорметилалкиловых эфиров хлорметилированием алифатических спиртов. Симамура, Ямасита** (脂肪族アルコールのクロルメチル化によるクロルメチルアルキルエーテルの合成. 島村恒夫, 山下雄也), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 5, 575—577 (японск.)

Пропусканием (10 час.) сухого HCl через смесь первичного одноатомного или двухатомного спирта с формалином или параформом (1 : 1 для одноатомных, 1 : 2 для двухатомных спиртов при 9—12° или 0° для двухатомных спиртов) получены хлорметиловые эфиры $ROCH_2Cl$ (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{16,1}D$): CH_3, 82, 55—60, 1, 4110; изопропил, 83, 90—110, —; *н*-C_4H_9, 78,3, 130—137, 1,4320; *н*-C_8H_{17}, 76,5, 75—85/6, 1,4508; *н*-$C_{16}H_{33}$, 81, 180—195/5, твердый; $ClCH_2CH_2$, 59, 46/10, —; $ClCH_2OCH_2CH_2$, 59,1, 82—87/8—10, —; при повышении т-ры р-ции (10—95°) выходы снижаются за счет образования формалей по р-ции: $ROCH_2Cl + ROH \rightarrow ROCH_2OR + HCl$. Формали получены также нагреванием $ROCH_2Cl$ с ROH выше 100°; р-цией $ROCH_2Cl$ с алкоголятами и разложением $[ROCH_2NC_5H_4]^+Cl^-$ при нагревании в спирте. Получены формали $ROCH_2OR'$ (даны R, R', выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n^{16,1}D$): *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 83, 170—181, 1,4200; *н*-C_8H_{17}, *н*-C_8H_{17}, 82, 125—134/5, 1,4821; $(CH_3)_2CH(CH_2)_2$, *н*-C_4H_9, 78,5, 180—198, 1,4271; $C_4H_9OCH_2OCH_2CH_2$, *н*-C_4H_9, 78,2, 55—63/8—9, 1,4189 (при 15°). Изучена кинетика разложения $ROCH_2Cl$ под влиянием 2%-ного спирт. р-ра KOH, скорость разложения с удлинением цепи падает. Л. Яновская

21342. **Превращение β-хлорэфиров в присутствии металлов. Исагулянц В. И., Максимова И. С.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 102—105

Изучены превращения $ClCH_2CH(OR)C_3H_7$ (I) в присутствии металлов (Me) (Na, Cu, Al, Mg). Me способствует каталитич. отщеплению HCl от I; далее HCl с Me дает хлориды, которые катализируют вторичную р-цию гидролиза и полимеризации по схеме:

$$I \xrightarrow{Me} CH_2{=}C(OR)C_3H_7\ (II) \xrightarrow[H^+]{HOH} CH_3COC_3H_7\ (III) + ROH;$$

$II \rightarrow [CH_2{=}C(OR)C_3H_7]_n$. I ($R = CH_3$ и C_4H_9) не реагируют с Na на холоду, а только при нагревании до 60—70°; конверсия I 55—60%. 43,6 *г* I ($R = CH_3$, т. кип. 140—143°, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 0,9720) с 9 *г* Na дают 12 *г* $C_3H_7CH{=}CH_2$ (IV) и CH_3ONa. I с Cu не реагирует при кипении (3 часа), однако при 170—300° и давл. 10—40 *ата* образуются II, III и продукты полимеризации II (мол. в. 400—470); конверсия I 86—96%. В присутствии Al (180—280°, 10—25 *ата*) р-ция идет аналогично, но с увеличением выхода полимерных продуктов; конверсия I 75—91%. При р-ции I ($R = CH_3$) в присутствии Mg (180—280°, 10—30 *ат*) выделены III и II ($R = CH_3$), т. кип. 85—86°, $n^{20}D$ 1,4020, d_4^{20} 0,8043. Е. Цветков

21343. **Исследования в области несимметричных органических α-окисей. XIV. Превращения моноокиси пиперилена. Пономарев Ф. Г., Харенко О. Г., Шавкова М. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1226—1231

Взаимодействием пиперилена (I) с монохлормочевиной (II) получена смесь 3-хлорпентен-1-ола-4 (III), 1-хлорпентен-3-ола-2 (IV) и 1-хлорпентен-2-ола-4 (V). Строение III и IV доказано превращением в соответствующие окиси: 2,3-эпоксипентен-4 (VI) и 1,2-эпоксипентен-3 (VII). Изучены превращения VI. 136 *г* I, промытого 2%-ным р-ром $FeSO_4$, взбалтывают 3 часа с 0,8 *л* 11%-ного р-ра II, органич. слой после отгонки I промывают водой, водн. слой насыщают NaCl, экстрагируют эфиром, при разгонке получено 5% смеси III, IV и V (приведены т. кип. в °С/10 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): III, 40—41, 1,4510, 1,0520; IV, 46—48, 1,4580, 1,0594; V, 80—83, 1,4731, 1,2050. V очистить не удалось. Смесь III, IV и V (132 *г*) медленно по каплям прибавляют к 4-кратному избытку 60%-ной NaOH, нагретой до 100°, выделено 61,5% смеси VI и VII, мол. соотношение 3 : 1 (даны т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): VI, 78—81, 1,4135, 0,8407; VII, 102—104, 1,4330, 0,8881. При

попытке получить 2-метил-α-3,4-дигидрофуран действием конц. KOH на V выделено в-во неустановленного строения, т. кип. 126—128°, $n^{20}D$ 1,4275, d_4^{20} 0,9564. Из 10 *г* VI и 4 *г* 40%-ной активной Al_2O_3 при 350° в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1955, 23625), получено 75% пентен-1-она-4; семикарбазон, т. пл. 225°. Смесь 8,4 *г* VI и 36 *мл* 1%-ной H_2SO_4 нагревают в запаянной трубке (3 часа, 100°), эфиром извлекают 2 *г* пентен-4-диола-2,3 (VIII), выход 16%, т. кип. 78—79°/10 *мм* (?), $n^{20}D$ 1,4500, d_4^{20} 0,9931. К смеси 29 *г* ацетона и 0,19 *г* эфирата BF_3 прибавляют при —8° 8,4 *г* VI, после выдержки (2 часа, 0° и 12 час., 20°) смесь промывают 20 *мл* насыщ. р-ра K_2CO_3, после перегонки выход 2,2,5-триметил-4-винилдиоксолана (IX) 17%, т. кип. 128—130°, $n^{20}D$ 1,4115, d_4^{20} 0,8927. 4 *г* IX и 5 *мл* 5%-ной H_2SO_4 взбалтывают 30 мин., из смеси отгоняют ацетон, эфиром извлекают VIII, т. кип. 85—87°/10 *мм* (?), $n^{20}D$ 1,4449, d_4^{20} 0,9911. К смеси 19 *г* безводн. CH_3OH и 0,08 *г* эфирата BF_3 при —8° прибавляют 7,5 *г* VI, через 2 часа (—8°) CH_3OH отгоняют, выход 3-метоксипентен-1-ола-4 32,6%, т. кип. 52—54°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4234, d_4^{20} 0,9241. Смесь 8,4 *г* VI, 20,4 *г* $(C_2H_5)_2NH$ и 45 *мл* воды нагревают 9 час. при 100°, водн. слой насыщают KOH, из органич. слоя разгонкой выделяют 21,5% 3-диэтиламинопентен-1-ола-4, т. кип. 66—67°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4440, d_4^{20} 0,8712. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 7939, 54287. Е. Цветков

21344. Изомеризация α-оксиальдегидов. XIV. Синтез производных глицеринового альдегида. Данилов С. Н., Иващенко В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2093—2096

Акролеин (I) и $(CH_3CO)_2O$ (1 : 1) нагревают 6—7 час. при ~100° в присутствии CuCl (3% от веса I), перегоняют в вакууме, получают $CH_2{=}CHCH(OCOCH_3)_2$ (II), т. кип. 72—74°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4215, d_{20}^{20} 1,0720. Через смесь 50 *г* II, лед. CH_3COOH (III) (мол. соотношение II : III = 1 : 6) и 40—50 *г* CH_3COONa медленно пропускают ток Cl_2 6—7 час. при 6—9°, NaCl отделяют, CH_3COOH отгоняют, эфиром извлекают $(CH_3OCO)_2CHCHClCH_2OCOCH_3$ (IV), выход 40%, т. кип. 123—124°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4420, d_{20}^{20} 1,2552. IV реагирует с фелинговой жидкостью и с аммиачным р-ром Ag. Из IV, солянокислого фенилгидразина и CH_3COONa (1 : 2 : 3) (5—10 мин., ~100°) после выливания в лед. воду получен фенилозазон ацетилглицеринового альдегида (V — альдегид), т. пл. 82°. Из IV и 2,4-динитрофенилгидразина (VI) получен 2,4-динитрофенилозазон V, т. пл. 278°. Смесь I с 6—8-кратным кол-вом CH_3OH, 1% гидрохинона и избытком $CaCO_3$ обрабатывают хлором, гидролизуют 5%-ной H_2SO_4 (50—60°, 3—5 час.), нейтрализуют Ba_2CO_3, извлекают эфиром, при разгонке (5—10°), добавляя $CaCO_3$; продукт отгоняют с паром, в токе CO_2 выделяют $CH_3OCH_2CHClCHO$ (VII), выход 25%, т. кип. 83,5—84°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4420, d_{20}^{20} 1,1851. Из VI и VII получен 2,4-динитрофенилозазон 3-метоксиглицеринового альдегида, т. пл. 282°. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 92250. И. Цветкова

21345. Синтез метилгептенона и метилгептадиенона. Назаров И. Н., Яновская Л. А., Гусев Б. П., Юфит С. С., Гунар В. И., Смит В. А., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 331—334

Описаны 3 метода синтеза метилгептенона (I) и синтез метилгептадиенона (II) — важных исходных продуктов для получения природных душистых в-в изопреноидного типа. Метод А. В 200 *г* диметилвинилкарбинола (III) пропускают HBr-газ (избыток HBr 3%, 0°, 3 часа), через 2 часа (20°) выделяют 323 *г* пренилбромида, который прибавляют за 1 час к натрацетоуксусному эфиру (IV) (из 55 *г* Na, 380 *г* этилацетата и 650 *мл* спирта), смесь перемешивают 5 час. при 5—20°, затем через 16 час. (20°) нагревают 4 часа при 60°, NaBr отделяют, спирт отгоняют, добавляют 1,1 *л* 10%-ного NaOH и через 3 часа (60—65°) подкисляют HCl, эфиром извлекают I, выход 75%, т. кип. 75,5—76°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4404; семикарбазон (СК), т. пл. 135,5—136°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 85,5—86° (из водн. сп.). Аналогично из III, HCl-газа и IV получен I, выход 60%. Метод Б. К 25 *мл* вазелинового масла за 6 час. (210° в масле) прибавляют 0,5 моля III и 0,55 моля ацетоуксусного эфира при 160—165°, нагревают (3 часа, 160—180°) до прекращения выделения газа, выделяют I, выход 60%, $\lambda_{макс}$ 243 *мμ* (в сп.), lg ε 2,54. Метод В. К 0,2 моля III в 1 *мл* сухого C_5H_5N добавляют по каплям при 60° 0,25 моля 83%-ного дикетена (V), смесь нагревают (15 мин., 70°), выделяют 92% ацетоацетата III (VI), т. кип. 86—88°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410. 30 *г* VI нагревают в атмосфере N_2 (145—160°, 2 часа), выход I 62%. К 84 *г* диметилэтинилкарбинола (VII) добавляют 2 *мл* триэтиламина и по каплям при ⩽50° 94 *г* 85%-ного V, смесь нагревают (30 мин., 60°), выход ацетоацетата VII (VIII) 90%, т. кип. 85—86°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4400. 84 *г* VIII нагревают в атмосфере N_2 (2 часа, 190—200°), выход II 55%, т. кип. 77—79°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5300; СК, т. пл. 175—176° (из сп.). Е. Цветков

21346. Об эфире *транс-транс*-α,α′-диброммуконовой кислоты. Го, Гордон (Sur l'ester *trans-trans*-α,α′-dibromomuconique. Gault Henry, Gordon Ginette), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 11, 971—973 (франц.)

При постепенном добавлении 0,5 моля 30%-ного р-ра глиоксаля к взвеси 1 моля K-производного диэтилового эфира щавелевоуксусной к-ты в 0,8 *л* воды и подкислении образующегося р-ра разб. HCl получается ди-(2,3-дикето-4-карбэтокситетрагидрофурил-5), выход 70%, т. пл. 182° (из разб. сп.), бромирующийся в воде при большом разбавлении 1 молем Br_2 в ди-(2,3-дикето-4-карбэтокси-4-бромтетрагидрофурил), разлагающийся при действии 33%-ного р-ра K_2CO_3 на $(COOH)_2$ и диэтиловый эфир *транс-транс*-α,α′-диброммуконовой к-ты, выход 42%, т. пл. 123° (из разб. сп.). Л. Щукина

21347. Об ацетонате 9,10-диоксистеариновой кислоты из элаидиновой. III. Есафов В. И., Панюкова М. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1552—1554

Доказана возможность перехода от диоксисоединений через ацетонаты к кетосоединениям на примере термич. разложения ацетоната 9,10-диоксистеариновой к-ты (I, II — к-та) с образованием 10-кетостеариновой к-ты. Показано, что при ацетонировании II наряду с I образуются в-ва сложноэфирного характера. Р-р 20 *г* II (т. пл. 95°) в 200 *мл* 1%-ного р-ра HCl в сухом ацетоне оставляют на 12 дней при 15°, получают неочищ. I, $n^{20}D$ 1,4605, d_4^{20} 0,9524; кислотное число (КЧ) неочищ. I 117,7; через 1 час выдержки (15°) спирт. р-ра I с избытком 0,1 н. спирт. KOH КЧ 131,5; после 2 час. кипячения с 0,1 н. спирт. KOH КЧ 153,94. Для очистки от сложноэфирных примесей 20 *г* неочищ. I (КЧ 117,7) нагревают 4 часа при ~100° с 60 *мл* 20%-ного водн. KOH, из смеси отгоняют бо́льшую часть жидкости, остаток растворяют в воде и подкисляют разб. HCl, осадок экстрагируют петр. эфиром, экстракт промывают водой, охлаждают (—20°) для удаления II, после отгонки р-рителя получают I, $n^{20}D$ 1,4565, d_4^{20} 0,9485. I при нагревании (295—330°, 1—2 часа) дает ацетон, 10-кетостеариновую к-ту, выход 8,9—30,2%, т. пл. 70—71° (из CCl_4 и сп.), КЧ 183,83—185,03; оксим, вязкое масло. Предыдущее сообщение см. Ж. общ. химия, 1938, 8, 1565. Е. Цветков

21348. Получение ω-оксипентадекановой кислоты методом «перекрестной» электролитической кон-

денсации. I. Электроконденсация ω-ацетоксиундекановой кислоты и моноэтилового эфира адипиновой кислоты. Свадковская Г. Э., Войткевич С. А., Смольянинова Е. К., Белов В. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2146—2152

Электроконденсацией ω-ацетоксиундекановой (I) и ω-оксиундекановой (II) к-т с моноэтиловым эфиром адипиновой к-ты (III) получена ω-оксипентадекановая к-та (IV) с выходом соответственно 25—27% и 7%. Через смесь 0,41 моля I и 2,05 моля III, нейтрализованную 148,5 *г* K_2CO_3 в 367 *мл* воды, пропускали при 40—45° 226 *а-ч* при силе тока 16 *а*, плотности тока на платиновом аноде 38 *а/дм*², напряжении 12—14 *в*. Масляный слой промывали водой и перегоняли в вакууме. Фракцию 174—220°/4 *мм* нагревали 1 час с 400 *г* 10%-ного спирт. KOH, кипятили 15—20 мин. с 200 *мл* C_6H_6, прибавляли 400 *мл* воды, подкисляли HCl и C_6H_6, выделяли 27—28,5 *г* IV, т. пл. 85—85,5°, кислотное число 217,7. Через смесь 0,782 моля II и 2,342 моля III, нейтрализованную 153,4 *г* KOH в 467 *мл* воды, пропускали 285 *а-ч* при 45—55°, силе тока 60 *а*, плотности тока 17,7 *а/дм*², напряжении 10—12 *в*. Из фракции 190—220°/4 *мм* выделено 14,2 *г* IV. К. Пузицкий

21349. **Новый ряд антиконвульсивных средств: α-аминоацетамиды с разветвленной цепью.** Апем, Дермер (A new series of anticonvulsant drugs: branched-chain α-aminoacetamides. Upham Sidney D., Dermer Otis C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 799—802 (англ.)

С целью фармакологич. испытаний синтезированы α,α-диалкил-α-фталимидоацетамиды (ФА) и α,α-диалкил-α-бензамидоацетамиды (БА). ФА и БА показали высокую активность, как антиконвульсанты, причем ФА более активны. Действием $(NH_4)_2CO_3$ + +NaCN на кетоны получены следующие 5,5-дизамещ. гидантоины (Г) (Henze H. R., Holder C. B., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 1943) (перечисляются заместители, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, C_2H_5, 55, 144—145; C_2H_5, C_2H_5, 64, 163; CH_3, *изо*-C_4H_9, 64; 145; CH_3, *н*-C_5H_{11}, 54, 101; C_2H_5, *н*-C_4H_9, 60, 122—123; CH_3, C_6H_5, 52, 194—195; C_2H_5, C_6H_5, 38, 198; $(CH_2)_5$, 90, 215; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 20, 205; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 12, 147—148. К р-ру 1,5 моля $Ba(OH)_2$ в 1200 *мл* воды добавляли 0,5 моля Г и нагревали в автоклаве при 3,3—4 *ат* 1,2 часа, или при 1—1,3 *ат* 15 час. Отфильтровывали $BaCO_3$, пропускали CO_2 до pH 7, фильтровали и удаляли воду в вакууме. Получены α,α-дизамещ. аминоуксусные к-ты (АК) (приведены заместители, выход в %): CH_3, CH_3, 80; CH_3, C_2H_5, 70; C_2H_5, C_2H_5, 67; CH_3, *изо*-C_4H_9, 93; CH_3, *н*-C_5H_{11}, 51; CH_3, C_6H_5, 74; C_2H_5, C_6H_5, 50; $(CH_2)_5$, 55; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 0; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 11. 5,5-дифенилгидантоин (получен ранее (Sikdar J., Ghosh T. N., J. Indian Chem. Soc., 1948, 25, 109)) гидролизовали 60%-ной H_2SO_4. 0,1 моля АК смешивали с 0,1 моля расплавленного фталевого ангидрида, быстро нагревали до 180°, выдерживали 20 мин., охлаждали до 100°, добавляли 500 *мл* воды и кипятили 5 мин. Синтезированы α,α-дизамещ. α-фталимидоуксусные к-ты (ФК). Из α-этил-α-фенил-α-аминоуксусной к-ты вместо ФК получен 3,6-дифенил-3,6-диэтилпиперазиндион-2,5, из α,α-дифенил-α-аминоуксусной к-ты — N-бензгидрилфталимид, т. пл. 220° (из CH_3OH-воды), а α,α-пентаметилен-α-аминоуксусная к-та осталась неизменной. К 1 молю ФК в C_6H_6 добавляли 1 моль PCl_5, кипятили 30 мин., отгоняли C_6H_6 в вакууме и добавляли диоксан, р-р выливали в конц. NH_4OH при 0°. Синтезированы следующие ФА (перечисляются заместители, выход ФК в %, т. пл. ФК в °С, (из CH_3OH-воды, 1 : 1), т. пл. ФА в °С): CH_3, CH_3, 76, 152—153, 258—260; CH_3, C_2H_5, 54, 137—138, 208; C_2H_5, C_2H_5, 57, 163—164, 190—191; CH_3, *изо*-C_4H_9, 70, 133—135, 170; CH_3, C_6H_5, 47, 186—187, —; α,α-дизамещ. α-бензамидоуксусные к-ты (БК) синтезированы р-цией АК с C_6H_5COCl по ранее описанному методу (Steiger R. E., J. Organ. Chem., 1944, 9, 396). БА получены из БК действием PCl_5 и последующей обработкой NH_4OH (приведены заместители, выход БК в %, т. пл. БК в °С, т. пл. БА в °С): CH_3, CH_3, 72, 196, 199; CH_3, C_2H_5, 54, 204—205, 158; C_2H_5, C_2H_5, 72, 211, 211—212; CH_3, *изо*-C_4H_9, 53, 179—180, 145—148; CH_3, *н*-C_5H_{11}, 57, 131, 125; CH_3, C_6H_5, 44, 145—146, 127; C_2H_5, C_6H_5, 85, 180—181, 99; $(CH_2)_5$, 13,5, 190—191, 187. К. Пузицкий

21350. **Синтез 2-цианобутадиена-1,3. Сообщение I.** Танака, Нисимура, Мурата. **Сообщение II.** Танака, Мурата (2-シアノ-1,3-ブタジエンの合成. I. 田中誠, 西村恒彥, 村田二郎. II. 田中誠, 村田二郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 435—436; 437—438 (японск.)

I. Изучен пиролиз 3-ацетокси-3-цианбутена-1 (I) с целью получения 2-цианобутадиена-1,3 (II). В соответствии с данными Марвела (Marvel C. S., Brace N. O., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1775) пиролизом 100 *г* I в трубке (40 × 1 *см*) со скоростью 5 *мл/сек* получены II с максим. выходом 30,8% (при 550—570°) и 1-ацетокси-3-цианбутен-2 (III), выход 35%, за счет аллильной перегруппировки I. Пиролиз III не проходит при 460—475°, при 550—570° из III получен II, выход 48,8%, 55% III возвращается неизмененными. I, выход 82,3%, получен ацетилированием 0,8 моля циангидрина метилвинилкетона посредством 0,8 моля $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1,5 *г* CH_3COCl (175—180°, 2 часа). II, т. кип. 34—36°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,4468, d_4^{20} 0,8432, легко димеризуется при нагревании (70—75°, 10 час.) в C_6H_6, образуя 2,4-дициано-4-винилциклогексен-1, выход 88,9%, т. кип. 127—129°/3 *мм*, т. пл. 55—56° (из водн. сп.).

II. Изучен пиролиз 1,3-диацетокси-3-цианбутана (IV). При 440—450° образуется смесь моноацетатов, содержащая по данным ИК-спектра III и 1-ацетокси-3-цианобутен-3. Дальнейший пиролиз смеси моноацетатов проходит при т-ре от 550° и приводит к II, выход 47,4% (при 590—600°). Пиролиз IV при т-ре выше 500° наряду со смесью моноацетатов дает II, максим. выход 37,1% (при 500—520°). На основании полученных результатов авторы считают, что пиролиз IV проходит в две стадии. Л. Яновская

21351. **Реакция галоидцианов с серебряными солями карбоновых кислот.** Пайо, Добен, Реплогл (The reaction of cyanogen halides with the silver salts of carboxylic acids. Payot Pierre H., Dauben William G., Replogle Lanny), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4136—4140 (англ.)

Взаимодействием эквимолекулярных кол-в Ag-соли карбоновой к-ты и галоидциана получены соответствующие нитрил (Н), ангидрид (А) и к-та (К), а также AgOCN и CO_2, причем выходы зависят от примененного р-рителя. Р-цию проводили при нагревании (~100°) до прекращения выделения CO_2. Обсуждается механизм р-ции. Получены в-ва (приведены исходная к-та, галоидциан, р-ритель, выход в % Н, А, К): γ-фенилмасляная к-та (I), BrCN (II), CCl_4, 9 (т. кип. 126—127°/10 *мм*), 75 (т. кип. 200—205°/3 *мм*, т. пл. 28—29°), 1; I, II, CH_3NO_2, 5, 15, 82; I, II, CH_3CN (в присутствии $Cu_2(CN)_2$), 32, 28, 36; I, II, $HCON(CH_3)_2$, 17, 8, 40 (и 24% N,N-диметиламида I, т. кип. 151—152°/1,5 *мм*); I, II, $C_6H_5NO_2$, 21, 64, 5; I, II, трихлорэтилен, 5, 88, 5; I, JCN, CCl_4, 1,5, 68, 18; I, ClCN, CCl_4, 7, 73, 8 (и 2% 3-фенилпропилхлорида); бензойная к-та, II, CCl_4, 5, 70, 10; $C_9H_{19}COOH$, II, CCl_4, 17 (т. кип. 109—110°/10 *мм*), 75, следы. А. Берлин

21352. Свойства и реакции свободных алкильных радикалов в растворе. Часть IX. Синтез и реакции некоторых третичных нитроалканов. Тилни-Бассетт, Уотерс (Properties and reactions of free alkyl radicals in solution. Part IX. Synthesis and reactions of some tertiary nitroalkanes. Tilney-Bassett J. F., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3129—3134 (англ.)

Показано, что при нагревании α,α′-азоизобутиронитрила, 3,3′-азобис-3-цианпентана, 1,1′-азобис-1-цианциклогексана или диметилового эфира α,α′-азоизомасляной к-ты, являющихся источником, соответственно, радикалов 2-циан-2-пропила (I), 3-циан-3-пентила (II), 1-циан-1-циклогексила (III) и 2-карбометокси-2-пропила (IV), с NO_2 в бензоле, толуоле или в других р-рителях образовались нитроалканы RNO_2 (соответственно **Iа — IVа**), димеры RR (**Iб — IVб**), три-(2-циан-2-пропил)-гидроксиламин R_2NOR (**Iв**), а также 2-циан-2-пропиламид α-нитроизомасляной к-ты (**Iг**), 3-циан-3-пентиламид α-нитро-α-этилмасляной к-ты (**IIв**) и 1-циан-1-циклогексиламид циклогексанкарбоновой к-ты (**IIIв**). Основные р-ции протекают по схемам: $R\cdot + NO \rightarrow RNO$; $RNO + NO_2 \rightarrow RNO_2 + NO$; $2R + RNO \rightarrow R_2N\cdot OR$. Применялось 0,5 моля NO_2, содержащей немного N_2O_3 (способ А), 2 моля такой же NO_2 (способ Б), 1 моль такой же NO_2 (способ В), 1 моль чистой NO_2 (способ Г), 1 моль N_2O_3 (способ Д) и 1 моль NO_2 при одновременном пропускании NO через кипящий р-р (способ Е). Получены следующие результаты (перечислены исходный радикал, способ, **Iа — IVа**, выход в %, **Iб — IIIб**, выход в %, **Iв — IIIв**, выход в %, **Iг**, выход в %): **I**, А: **Iа** (т. кип. 69—72°/14 *мм*, т. пл. 34°), 31, **Iб**, (т. пл. 169°), 43, **Iв** (т. пл. 79°), 6,4, **Iг**, (т. пл. 135°), 1; **I**, Б: **Iа**, 27, **Iб**, 10, **Iв**, 1,7, **Iг**, 1 (и 2,2% 2-карбокси-2-пропиламида α-нитроизомасляной к-ты, т. пл. 174° (из хлф.-ацетона)); **I**, Г: **Iа**, 18, **Iб**, 38, **Iв**, 0,8, **Iг**, 1,4; **I**, Д: **Iа**, 20, **Iб**, 35, **Iв**, 2,9, **Iг**, 2; **I**, Е: **Iа**, 12, —, —, **Iв**, 12,6, **Iг**, 0,5; **II**, В: **IIа** (т. кип. 89—92°/11 *мм*), 21, **IIб** (т. пл. 47°), 14, **IIв** (т. пл. 100°), 8,4, —, — (и 2,1% 3-циан-3-пентиламида α-этилмасляной к-ты, т. пл. 113,5°); **III**, В: **IIIа** (т. пл. 56°), 24, **IIIб** (т. пл. 223°), 30, **IIIв** (т. пл. 156°), 3,6, —, — (и 4,3% в-ва $C_{21}H_{32}O_4N_4$, т. пл. 145°); **IV**, В: **IVа** (т. кип. 77—79°/14 *мм*, т. пл. —4°), 33, —, —, —, —, —, —. При кислотном гидролизе **IIа** дал 3-нитропентил-3-карбоксамид, т. пл. 59° (из циклогексана). Аналогично, из **IIIа** образовался 1-нитроциклогексан-1-карбоксамид, т. пл. 120°. **IVа** также получен из **Iа** через хлоргидрат иминометилового эфира, т. пл. 117°. При гидролизе **Iа** щелочью в спирте выделено 96% NaCNO и Na-соль *аци*-2-нитропропана (**V**). Такие же результаты получены с **IIIа**. 5 *г* **Iа** и 2,5 *г* NaCN в 50 *мл* спирта кипятили 15 час.; в отгоне обнаружен $(CN)_2$, в остатке — 1,3 *г* 2-циан-2,3-диметил-3-нитробутана, т. пл. 194°. Последний также образовался при кипячении **Iа** и **V** в спирте. Из **Iа** действием $LiAlH_4$ в эфире при кипении с последующим бензоилированием получен N-изопропилбензамид (**VI**), выход 62%, т. пл. 98°. В тех же условиях **IVа** так же дал **VI**, а **IIIа** — N-циклогексилбензамид, т. пл. 147°. К смеси 2 *г* **IVа** и 1 *г* скелетного Ni в 15 *мл* CH_3OH при кипении добавлено 3 *мл* 50%-ного NH_2NH_2; после бензоилирования получено 1,3 *г* метилового эфира α-бензамидоизомасляной к-ты, т. пл. 120°. К кипящему р-ру 10,5 *г* C_6H_5NO в C_6H_6 прибавлен р-р 5 *г* NO_2 в C_6H_6, причем образовалось 67% $C_6H_5NO_2$. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 4221.

А. Берлин

21353. Получение азотного эфира перхлората холина. Корнаккьоне (La preparazione dell'estere nitrico del perclorato di colina. Cornacchione Giacinto), Boll. chim. farmac., 1957, 96, № 8, 335—336 (итал.; рез. англ.)

Описано получение азотного эфира перхлората холина (I) из карбоната холина (II). К 79 *г* 34%-ного р-ра II при перемешивании по каплям прибавляют 31,5 *г* 70%-ного р-ра $HClO_4$, р-р концентрируют, вымораживают, кристаллы сушат в вакууме при низкой т-ре, получают 34 *г* перхлората холина (III), т. пл. 271—274°. К 5 *г* III в 250 *мл* воды при перемешивании прибавляют 100 *мл* конц. HNO_3, нагревают (100°, 10 мин.), упаривают в вакууме досуха, растворяют в 35 *мл* воды, нагревают до кипения, добавляют несколько капель $HClO_4$, выделяют 3,5 *г* I, т. пл. 185—186°.

В. Руденко

21354. Химия 1,4-диаминобутадиенов-1,3. I. Получение. Фегли, Бортник, Мак-Кивер (Chemistry of the 1,4-diamino-1,3-butadienes. I. Preparation. Fegley Marian F., Bortnick Newman M., McKeever Charles H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4140—4144 (англ.)

1,4-диаминобутины-2 общей ф-лы $R_2NCH(R')C{\equiv}CCH(R'')NR_2'''$ [**Iа** $R = R''' = CH_3$, $R' = R'' = H$; **б** $R = R''' = C_2H_5$, $R' = R'' = H$; **в** $R = R''' =$ *н*-C_4H_9, $R' = R'' = H$; **г** $R_2 = R_2''' = O(CH_2CH_2)_2$, $R' = R'' = H$; **д** $R_2 = R_2''' = (CH_2)_4$, $R' = R'' = H$; **е** $R_2 = O(CH_2CH_2)_2$, $R' = R''' = CH_3$, $R'' = H$; **ж** $R = R''' = CH_3$, $R' = R'' = CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$] при действии порошка Na дают соответствующие $R_2NC(R')=CHCH=C(R'')NR_2'''$ (**IIа — ж**) с выходами 80—90%. Полученный *цис-транс*-**IIа** превращен в изомерный *транс-транс*-**IIа**. Строение этих изомеров подтверждено ИК-спектром. Обсуждается механизм превращения I в II. **Iа — ж** синтезированы следующими способами. Метод А. В смесь 5 молей *бис*-(диалкиламино)-метана, 5,75 моля 36,2%-ного HCHO и 0,2 моля Cu_2Cl_2 при ~50° пропускают C_2H_2 при 1,33 *ат* и оставляют на 3 часа (50°). Метод Б. Аналогично, но с промежуточным получением алкилоламина из альдегида и *втор*-амина, причем может образоваться замещ. 3-диалкиламинопропин-1 (III). Метод В. Смесь 6,1 моля неочищ. алкилоламина, 6 молей III и 2 *г* Cu_2Cl_2 нагревают 6 час. при 170—190°. Метод Г. В смесь 2,3 моля морфолина и р-ра 13,5 *г* Cu_2Cl_2 в 84 *г* конц. HCl при 105—115° 20 час. пропускают C_2H_2 при 1,33 *ат*, прибавляют равный объем спирта; получен 3-морфолинобутин-1, выход 45%, т. кип. 55—62°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715. Получены следующие I (перечислены в-во, метод, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): **Iа** (выход 73% и 9% 3-диметиламинопропина-1, т. пл. 82°), А, 181—183/760, 1,4550; **Iб**, А, 95/7, 1,4587; **Iв**, А, 136/0,7, 1,4600; **Iг**, А или Б, — (т. пл. 88—90°), —; **Iд**, Б, 97/2, 1,5008; **Iе**, Г и В, 112—114/1, 1,4828; **Iж** (выход 71%), Б и В, 140—143/1,1, 1,4617. К смеси 0,35 моля порошка Na в 90 *мл* ксилола и 500 *мл* гексана при 72° за 3,5 часа прибавляют 10,7 моля I; если р-ция не идет, предварительно добавляют немного **Iа**. Получены II (приведены в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): **IIа**, 108/15 (и 75—80/7), 1,5500; **IIб**, 64/0,25, 1,5155; **IIв**, 142/0,35, 1,5020; **IIг**, — (т. пл. 139—140°), —; IIд, 125—132/0,3, 1,6010; **IIе**, 110—115/0,3, 1,5625; **IIж**, 187—192/3/8, 1,4982. За 2 месяца (20°) *цис-транс*-**IIа** превратился в *транс-транс*-**IIа**, т. кип. 80°/2 *мм*, т. пл. —3—(—1°), $n^{20}D$ 1,5550. В присутствии 1 капли воды или CH_3COOH р-ция шла 24 часа при 20° или 3 часа при 65—70°. Аналогично получен *транс-транс*-IIд, т. пл. 94—97°. Кипячение 5 час. смеси 1,07 моля **Iа**, 150 *мл* ксилола и $C_8H_{17}OK$ (из 0,02 моля K и 4,25 *г* октанола-1) дает смесь димеров. Гидрированием фракции димеров, т. кип. 115—118°/0,15 *мм*, $n^{19}D$ 1,5220—1,5250, в спирте со скелетным Ni (170 *ат* H_2, 8,5 часа, 110—116°) получено в-во $C_{14}H_{31}N_3$, т. кип. 81—90°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4693, и в-во $C_{16}H_{36}N_4$, т. пл. 104—105,5° (из гептана). Приведены данные УФ-спектров полученных соединений.

А. Берлин

21355. **О термическом разложении гидроокиси 2,3-*бис*-(триметиламмоний)-бутана. Слободин Я. М., Сергеев О.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1892—1893

Термическим разложением гидроокиси 2,3-*бис*-(триметиламмоний)-бутана [перегонка 12 *г* бромистого 2,3-*бис*-(триметиламмоний)-бутана с избытком 40%-ного КОН] получено 10 *г* тетрабромида дивинила, т. пл. 116°. Диметилацетилен и метилаллен в продуктах р-ции не обнаружены (ср. Hurd Ch., Drake L., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1943). На примере аллиламина (I) изучено отношение ненасыщ. аминов (возможных продуктов термич. разложения *бис*-аммонийных оснований) к Ag_2O. Так, I при действии Ag_2O дает C_2H_5COOAg. И. Цветкова

21356. **Изучение производных пропаргилового спирта. IV. Окислительная димеризация и гидратация производных пропаргиламина. Сато** (プロパルギルアルコール誘導體に關する研究. 第4報. プロパルギルアミン誘導體の酸化縮合および水和反應について. 佐藤菊正), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem., 1957, 78, № 1, 184—186 (японск.)

В продолжение предыдущих работ (см. РЖХим, 1957, 47855) изучена окислительная димеризация и гидратация N-бензоилпропаргиламина (I) и пропаргилфталимида (II). К 7,5 *г* Cu_2Cl_2, 15 *г* NH_4Cl в 30 *мл* воды, подкисленной HCl (к-та) до pH 3,2, при 35° добавляют медленно 3 *г* I, перемешивают 2—3 часа, получают 1,6-дибензоиламиногексадиин-2,4, выход 78%, т. пл. 205° (разл.; из ацетона); гидрирование последнего в ацетоне над Pd-черньюю при обычных t-ре и давлении дало 1,6-дибензоиламиногексан, выход 70%, т. пл. 155,5—156° (из метанола). Аналогично вышеописанному (80°, pH 2,8) из II получен 1,6-дифталимидогексадиин-2,4, выход 60%, т. пл. 252° (разл.; из хлф.), а восстановлением его получен 1,6-дифталимидогексан, выход 80%, т. пл. 177—178° (из бзл.-сп.). 1,5 *г* I добавляют медленно при 70° к смеси (в *мл*): воды 30, 10%-ной H_2SO_4 7, метанола 8, р-ра $HgSO_4$ 1,5 в 10%-ной H_2SO_4 (0,1 *г* соли в 1 *мл* р-ра), получают бензоиламиноацетон, выход 50%, т. пл. 84—84,5° (из эф.). Аналогичная гидратация II (при 50—60°) дала ацетонилфталимид, выход 80%, т. пл. 123—124° (из воды). Попытка окислительной димеризации и гидратации бромгидрата пропаргиламина, N-ацетилпропаргиламина и пропаргилмочевины безуспешна. Л. Я.

21357. **Синтез диэтиламинометиловых эфиров диметилэтинилкарбинола, диметилвинилэтинилкарбинола и тетраметилбутиндиола. Лагучева Е. С.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1518—1524

Третичные ацетиленовые спирты аминометилируются при действии $(C_2H_5)_2NH$ и параформа по водороду НО-группы с образованием диэтиламинометиловых эфиров (ДЭ). 55 *г* диметилвинилэтинилкарбинола (I), 40,15 *г* $(C_2H_5)_2HN$, 18 *г* $(CH_2O)n$ и 30 *мл* диоксана кипятят 6 час., массу отмывают водой от $(CH_2O)n$, эфиром извлекают ДЭ I (II), выход 27,7%, т. кип. 88—90°/10,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4599, d_{20}^{20} 0,8650. В среде C_6H_6 II получен с выходом 71,8%. Аналогично в среде C_6H_6 синтезированы ДЭ (приведены исходный ацетиленовый спирт, ДЭ, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): β-оксиэтиловый эфир I, β-диэтиламинометоксиэтиловый эфир I, 43,5, 95—97/2, 1,4634, 0,9200; тетраметилбутиндиол (III), бисдиэтиламинометиловый эфир III, 63,5, 125—129/7, 1,4480, 0,8844; диметилэтинилкарбинол (IV) (42 *г*), диэтиламинометиловый эфир 1-диэтиламино-4-метилпентин-2-ола-4 (V — спирт), 1,2 *г*, 138—139/6, 1,4631, —, [в качестве основного продукта выделено 26,5 *г* тетраэтилдиаминометана (VI)]; β-оксиэтиловый эфир IV, β-диэтиламинометоксиэтиловый эфир IV, 58,7, 90—92/5,5, 1,4448, 0,9030 [побочно выделен β-диэтиламинометоксиэтиловый эфир V (VII), т. кип. 129—130°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4552; при р-ции в среде диоксана VII образуется с выходом 55,4%, d_{20}^{20} 0,9060]; β-цианэтиловый эфир IV, β-цианэтиловый эфир V, 28,3, 134/6, 1,4598, — (выделен также VI). Е. Цветков

21358. **Синтез меркаптоаминосоединений. I. Синтез 11-амино-10-оксиундекановой кислоты и родственных ей соединений. II. Синтез 11-амино-10-меркаптоундекановой кислоты и родственных ей соединений. Маркова Ю. В., Кузьмина К. К., Щукина М. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1270—1273, 1274—1276

I. Изучены превращения производных ундециленовой к-ты по схеме: $ROC(CH_2)_8CH{=}CH_2$ (I) $\xrightarrow{HOCl}$ $ROC(CH_2)_8CHOHCH_2Cl$ (II) $\xrightarrow{R'NH_2}$ $ROC(CH_2)_8CHOH$-CH_2NHR' (III); I + C_6H_5COOOH (IV) $\rightarrow$ $ROC(CH_2)_8CH{-}CH_2O$ (V) $\xrightarrow{R'NH_2}$ III; V $\xrightarrow{HCl}$ II, где всюду R = OCH_3 (а), C_6H_5 (б) или OH (в). К 0,125 моля Ia в 50 *мл* $CHCl_3$ приливают 4 порции (через каждые 3 часа, 0°) по 0,25 моля р-ра активной IV в $CHCl_3$, через 12 час. (—2—0°) р-р промывают 10%-ным NaOH, водой, после перегонки выход Va 67,9%, т. кип. чистой V 168—174°/25 *мм*. Р-р 0,125 моля Iб в 100 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают р-ром IV, как описано выше, выход Vб 76,7%, т. кип. 225—231°/15 *мм*, т. пл. 37°. 5,2 *г* Vб в 30 *мл* абс. эфира и 1,1 *г* HCl (газ) в 150 *мл* эфира оставляют 2 часа при 20°, эфир отгоняют, выпадает IIб, выход неочищ. 5,8 *г*, т. пл. 62—64° (из смеси эф. + петр. эф., 1 : 4). К 0,02 моля Va прибавляют 180 *мл* эфирного р-ра HCl (0,03 моля HCl (газа)), через 2 часа эфир отгоняют, получают 5 *г* IIa, т. кип. 200—202°/20 *мм*, т. пл. 38—41°. 2,36 *г* IIв и 250 *мл* 25%-ного водн. NH_3 перемешивают 24 часа при 20°, р-р упаривают, выход гидрата IIIв (R' = H) 90%, после высушивания т. пл. 199—200°; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 127—128°; бромгидрат, т. пл. 119—121°. Строение IIIв (R' = H) установлено на основании спектрографич. изучения исходной IIв и встречным синтезом из Iв через 11-бром-10-оксиундекановую к-ту. 3 *г* Vб и 40 *мл* 33%-ного водн. NH_3 нагревают в запаянной трубке при 150° 8 час., выход неочищ. ди-10-(бензоил-2-оксидецил)-амина (VI) 0,9 *г*, т. пл. 116—118° (из сп. и $CHCl_3$). Аналогично из 1,5 *г* IIб и 25 *мл* 33%-ного водн. NH_3 получено 0,2 *г* VI. 1,5 *г* IIб и 20 *мл* 18%-ного спирт. р-ра CH_3NH_2 нагревают в запаянной трубке при 120° 8 час., выход ХГ IIIб (R' = CH_3) 1,3 *г*, т. пл. 75—80°; основание, т. пл. 78—80,5°. IIa с NH_3 не реагирует. Строение полученных в-в подтверждено спектрами. В спектрах II найдены полосы ~3500 $см^{-1}$ (НО-группа) и полоса ~1000—1120 $см^{-1}$, характерная для С—О-связи вторичных спиртов.

II. Смесь 10 *г* ХГ 11-амино-10-оксиундекановой к-ты и 30 *мл* $SOCl_2$ перемешивают 3,5 часа, ~20°, затем 5 час., 50—60°, эфиром осаждают ХГ 11-амино-10-хлорундекановой к-ты (VII), выход 86%, т. пл. 117,5—119,5° (разл.). Р-р 7 *г* VII в 50 *мл* безводн. спирта кипятят 8 час., выход ХГ $NH_2CH_2CHCl(CH_2)_8$-$COOC_2H_5$ (VIII) 63%, т. пл. 133—135° (из абс. сп.). К р-ру 2 *г* VIII в 15 *мл* воды прибавляют по каплям одновременно 0,5 *г* CS_2 и 2,5 *мл* 22%-ного водн. NaOH, выход 2-меркапто-5-(8-карбэтоксиоктил)-тиазолина (IX) 75%, т. пл. 55,5—57,5° (из 80%-ного сп.). Аналогично из 0,015 моля VIII, 0,5 *г* CS_2 и 0,06 моля NaOH получено 80% 2-меркапто-5-(8-карбоксиоктил)-тиазолина, т. пл. 139—141° (из 80%-ного сп.). 3 *г* IX и 50 *мл* конц. HCl нагревают в запаянной трубке 5 час. при 150°, выход ХГ 11-амино-10-меркаптоундекановой к-ты 50%, т. пл. 139—142° (из абс. сп.).

Смесь 0,01 моля $CH_3OOC(CH_2)_8CHCH_2O$ и 0,02 моля $HSCH_2CH_2NH_2$ (X) в 100 *мл* воды перемешивают 50 час. при 20°, выход N,S-[ди-(10-карбометокси-2-оксидецил)]-меркаптоэтиламина 10%, т. пл. 68—73°. Аналогично из 2 *г* $C_6H_5CO(CH_2)_8CHCH_2O$ и 1,2 *г* X выход N,S-[ди-(2-окси-10-бензоилдецил)]-меркаптоэтиламина 0,6 *г*, т. пл. 92—94° (из сп.). Е. Цветков

21359. **Строение изомерных оксимочевин.** Экснер (Konstituce isomerních hydroxymočovin. Exner Otto), Chem. listy, 1957, 51, № 3, 497—504 (чешск.)

Показано, что оксимочевина (I), т. пл. 140—141° (разл.), имеет строение карбамгидроксамовой к-ты, а так называемая изооксимочевина (II) с т. пл. 72° (разл.), полученная Кофодом (РЖХим, 1953, 8225, 1954, 37615), представляет собой О-карбамилгидроксиламин. I и II получаются тоже при р-ции хлоргидрата гидроксиламина с KCNO. I и $(C_6H_5CO)_2O$ нагревают (10 мин., 45°) в пиридине, упаривают (45°/вакуум) досуха и промыванием остатка бензолом выделен N-карбамил-О-бензоилгидроксиламин (III), выход 90%, т. пл. 130° (из бзл.). Аналогично получают из II N-бензоил-О-карбамилгидроксиламин (IV), выход 87%, т. пл. 145° (разл.) IV кристаллизуется из спирта при частичном разложении. Бензоилированием I при помощи хлористого бензоила в течение 10 мин. в пиридине образуется не II, а дибензгидроксамовая к-та, выход 37%, т. пл. 156° (из сп.). III нагревали с CH_3ONa в CH_3OH 2 мин. до 50°, смесь разбавляли эфиром и при 0° встряхивали с водой. Водн. слой после подкисления HCl (к-той) до pH 6 дал после упарки досуха в вакууме при т-ре бани 40° с 93%-ным выходом I. Из эфирного слоя был получен с 72%-ным выходом метиловый эфир бензойной к-ты, $n^{20}D$ 1,5181, идентифицированный после омыления как бензойная к-та (V). Аналогичным образом был выполнен алкоголиз IV. Реакционную смесь разбавляли водой, подкисляли CH_3COOH до pH 5 и при помощи водн. р-ра Cu-ацетата осаждали Cu-соль бензгидроксамовой к-ты (92%), из которой в среде CH_3OH при помощи H_2S без доступа влаги освобождена бензгидроксамовая к-та, т. пл. 130° (из этилацетата). Нагреванием III в течение 2—4 мин. на бане т-ры 170°, охлаждением и повторным нагреванием в течение 1 мин. до 170°, экстрагированием 10%-ным р-ром соды и подкислением экстракта получена с 65%-ным выходом V. Аналогично подвергнут пиролизу IV. Кроме V, выделена из остатка, нерастворимого в р-ре соды, при помощи экстрагирования кипящей водой фенилмочевина (VI), т. пл. 148°, и из остатка, нерастворимого в кипящей воде, путем кристаллизации из спирта — N,N′-дифенилмочевина (VII), т. пл. 240°. III нагревали 15 мин. с 0,5 н. NaOH, возникшую VII (18%) отсасывали и из фильтрата после подкисления выделили V (30%). В фильтрате после V не удалось обнаружить гидразин. После аналогичного щел. разложения IV получены VII (46%) и далее VI (9%) и анилин (28%), идентифицированный как бензанилид, т. пл. 163° (из сп.). Antonín Emr

21360. **Дитиолы. Часть XIX. Дальнейшее изучение деацетилирования ацетилированных дитиолов.** Фитт, Оуэн (Dithiols. Part XIX. Further studies on the deacetylation of acetylated dithiols. Fitt Peter S., Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2240—2249 (англ.)

В развитие предыдущих исследований (см. часть XVIII, РЖХим, 1956, 74864) синтезирован ряд S-ацетилированных дитиолов и О-ацетилированных окситиолов. При взаимодействии 4,5-дибромпентанола с CH_3COSK (I) образуется тетрагидрофурфурилтиолацетат, т. кип. 54—59°/0,3 *мм*, $n^{22}D$ 1,494. 4,5-бис-(ацетилтио)-пентилацетат (II) получен р-цией 4,5-дибромпентилацетата (III) с I. При кислотном гидролизе II образуется 4,5-димеркаптопентанол (IV), селективным ацетилированием которого получены 4,5-димеркаптопентилацетат (V) и 4,5-бис-(ацетилтио)-пентанол (VI). Щел. гидролиз V протекает без циклизации; при щел. гидролизе VI имеет место миграция CH_3CO-группы. При взаимодействии CH_3COSH (VII) с пентин-3-ил-1-ацетатом (VIII) образуется только 3-(ацетилтио)-пентен-3-ил-1-ацетат (IX). Дитолуол-*п*-сульфонат и тиолацетат толуол-*п*-сульфоната, а также диметансульфонат О-изопропилиденпентаэритрита не реагируют при нагревании с CH_3COOK, CH_3COONa или CH_3COOAg. Не удается также заменить толуол-*п*-сульфогруппу при р-ции толуол-*п*-сульфоната О-ацетил-О-изопропилиденпентаэритрита (X) с I. При щел. гидролизе ди-S-ацетил-О-изопропилиденпентаэритрита (XI) образуется О-изопропилиден-4,4-бисоксиметилендитиолан-1,2 (XII). При попытке присоединения тиолуксусной к-ты к 1,4-диацетоксибутину-2 не удается выделить продукта присоединения. Восстановлением двух стереоизомерных форм метилового эфира α,α′-бисацетилтиоянтарной к-ты (XIII) действием $LiAlH_4$ получены соответствующие стереоизомеры 2,3-димеркаптобутандиола-1,4 (XIV). Щел. гидролиз их ацетильных производных сопровождается циклизацией; 2-ацетокси-1,3-бис-(ацетилтио)-пропан (XV) при мягком щел. гидролизе почти не циклизуется. Циклизации при щел. гидролизе ацетатов типа $CH_3COS(CH_2)_nSCOCH_3$ ($n = 2—5$), а также *о*-диацетилтиометилбензола (XVI) не происходит, что свидетельствует об отсутствии тенденции разрыва связи алкил — S в тиолацетатной группе. 30 *г* пентен-4-ола-1 и 48 *г* $(CH_3CO)_2O$ (XVII) нагревают 16 час. при 100°, получают 32 *г* ацетата, т. кип. 149—154°, который при бромировании в CCl_4 дает III, т. кип. 92—93°/0,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,507. 25 *г* III, 25 *г* I, 0,1 *мл* VII и 250 *мл* спирта кипятят 10 час. (атмосфера N_2). После обработки продукт извлекают $CHCl_3$ и перегоняют II, выход 18,6 *г*, т. кип. 116°/ /4·10⁻⁴ *мм*, $n^{18}D$ 1,5140. 14,5 *г* II, 95 *мл* CH_3OH, содержащего 10 *мл* конц. HCl (к-ты), кипятят 3 часа (атмосфера N_2), через ~12 час. (~20°) выделяют 4,3 *г* IV, т. кип. 102—103°/0,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,5491. 0,9 *г* IV и 0,65 *г* XVII и 0,1 *мл* 10%-ной H_2SO_4 в CH_3COOH смешивают при 0° (1 час, 0°; 4 дня, ~20°), выделяют 0,7 *г* V, т. кип. 100—101°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5109. К р-ру 3,04 *г* IV в 14 *мл* воды, содержащей 1,83 *г* NaOH, при 0° прибавляют 4,1 *г* XVII. Через 15 мин. (0°) выделяют 3,09 *г* VI, т. кип. 150—154°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5299. К $NaNH_2$ в 750 *мл* жидкого NH_3 (из 75,5 *г* Na) прибавляют 114 *г* $ClCH_2CHClCH_3$, перемешивают еще 3 часа, прибавляют 50 *г* CH_2CH_2O в 50 *мл* эфира, перемешивают еще ~12 час., выделяют пентин-3-ол-1 (XVIII), т. кип. 153—158°, $n^{16}D$ 1,4569. 10 *г* XVIII, 20 *мл* XVII и несколько капель C_5H_5N нагревают 6 час. при 100°, через ~12 час. (~20°) выделяют 13,3 *г* VIII, т. кип. 65—67°/15 *мм*, $n^{18}D$ 1,4391, $n^{20}D$ 1,4372. 3,2 *г* VIII, 6,5 *г* VII и 2 капли аскаридола нагревают 4 часа при 100°, получают 2,4 *г* IX, т. кип. 96°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4905. 19 *г* IX в 10 *мл* спирта прибавляют к р-ру 2 *г* 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *мл* H_2SO_4 и 15 *мл* спирта. Через ~12 час. (~20°) (хроматографирование на Al_2O_3) выделяют 2,4-динитрофенилгидразон 1-оксипентанона-3, т. пл. 186° (из $CHCl_3$ + + сп.). К 17,6 *г* О-изопропилиденпентаэритрита в 100 *мл* безводн. C_5H_5N при 0° за 5 час. прибавляют 20 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3Cl$ в 100 *мл* безводн. C_5H_5N. Через ~12 час. (0°) удаляют р-ритель в вакууме, растворяют в $CHCl_3$, выделяют 18,1 *г* О-изопропилиден-О-толуол-*п*-сульфонилпентаэритрита (XIX), т. пл. 94° (из CH_3OH). 20,5 *г* XIX, 50 *мл* безводн. C_5H_5N и 35 *мл*

XVII (10 час., 100°) дают 16,5 г X, т. пл. 69—70° (из CH_3OH). 2 г XI после щел. гидролиза (Bladon, Owen, J. Chem. Soc., 1950, 585) дают 1,06 г XII, т. пл. 59—60° (из CH_3OH). 60 г бутин-2-диола-1,4 и несколько капель C_5H_5N прибавляют к 180 г XVII. По окончании р-ции смесь нагревают 2 часа при 100°, выделяют 1,4-диацетоксибутин-2, выход (неочищ.) 61 г, т. пл. 25—27° (из CH_3OH). 60 г бутин-2-диола-1,4 и несколько капель XIII (т. пл. 118—120°) (по Owen, Sultanbawa, J. Chem. Soc., 1949, 3109), кипятят 6 час. с 37 г $LiAlH_4$ в 750 мл эфира. Выделяют 25 г жидкого XIV. Аналогично при взаимодействии 29 г XIII (т. пл. 69—70°) с 25 г $LiAlH_4$ в 600 мл эфира получают 6,75 г XIV, т. пл. 90—92° (из эф.); из маточного р-ра получено еще 6,4 г смеси XIV. 0,53 г жидкого XIV нагревают с 4,9 г XVII, содержащего следы H_2SO_4, 12 час. при 100°. Выделяют 0,9 г тетраацетильного производного, т. пл. 118—119° (из CH_3OH). 3,1 г жидкого XIV, 3,1 г XVII и 0,01 г H_2SO_4 смешивают при 0°, затем нагревают 6 час. при 50—70°, выделяют 0,7 г ди-O-ацетильного производного, т. пл. 58—59° (из CH_3OH). 5 г жидкого XIV, 50 мл ацетона и 0,1 мл конц. HCl через неделю дают 1,2—3,4-ди-OS-изопропилиден-2,3-димеркаптобутандиол-1,4 (XX), выход (неочищ.) 5,1 г, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). 2,1 г твердого XIV, 25 мл XVII и 1 г CH_3COONa нагревают 15 час. при 100°, выделяют тетраацетильное производное, выход (неочищ.) 4,4 г, т. пл. 72—73° (из CH_3OH). 0,29 г твердого XIV в 3 мл ацетона, содержащего следы H_2SO_4, через ~3 недели дают 1,2—3,4-диизопропилиденовое производное, выход (неочищ.) 0,4 г, т. пл. 92—93° (из CH_3OH). 1,2 г XX при обессеривании над скелетным Ni дает 0,6 г бутандиол-1,4. 2 г XV, 3 г $NaHCO_3$ и 30 мл воды нагревают при 70° (т-ра бани)/120 мм, циклич. сульфид не образуется. При нагревании при атмосферном давлении получают 3-ацетилтиопропиленсульфид, выход 15%, т. кип. 130—134°/58 мм, $n^{19}D$ 1,5507. 20 г $Br(CH_2)_3Br$, 25 г I и 140 мл безводн. спирта кипятят 6 час. (атмосфера N_2), выделяют 14 г 1,3-бис-(ацетилтио)-пропана, т. кип. 97—98°/0,5 мм, $n^{21}D$ 1,5220. Аналогично из 20 г $Br(CH_2)_4Br$ синтезируют 1,4-бис-(ацетилтио)-бутан, 11,7 г, т. кип. 126°/1 мм, $n^{17}D$ 1,5189; из 9,1 г $Br(CH_2)_5Br$ — 1,5-бис-(ацетилтио)-пентан, выход 4,6 г, т. кип. 184—187°/0,5 мм, $n^{20}D$ 1,5141. Смешивают охлажд. р-ры 8,8 г *о*-ди-(бромметил)-бензола и 8,8 г I в спирте, кипятят 15 мин., выделяют XVI, выход 7,3 г, т. кип. 140°/0,08 мм, $n^{18}D$ 1,5885. 18,5 г 1,2-O-изопропилиден-3-O-*n*-толуолсульфонилглицерина, 8 г I и 200 мл ацетона кипятят 14 час., выделяют 3-ацетилтио-1,2-O-изопропилиденпропандиол-1,2 (XXI), выход 10,2 г, т. кип. 114°/15 мм, $n^{22}D$ 1,4740. Через 2,5 часа (~20°) при действии CH_3OH + 2 н. HCl гидролизуется 50% XXI. Приведены данные УФ-спектров VI, IX, XII, XXI. Е. Караулова

21361. **Дитиолы. Часть XX. *Транс*-тиометилирование при некоторых реакциях 2,3-*бис*-метилтиопропанола и родственных соединений. Фитт, Оуэн** (Dithiols. Part XX. The occurrence of transthiomethylation in some reactions of 2:3-bismethylthiopropanol and related compounds. Fitt Peter S., Owen L. N.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2250—2256 (англ.)

В связи с исследованием гидролиза ацетилированных окситиолов изучен гидролиз 2,3-бис-(метилтио)-пропилацетата (I). Щел. гидролиз I протекает нормально, но при кислотном гидролизе образуется главным образом 1,2,3-трис-(метилтио)-пропан (II), немного 1,3-бис-(метилтио)-пропанола-2 (III), CH_3SH и следы 2,3-бис-(метилтио)-пропанола. II образуется также при действии к-ты на 2,3-бис-(метилтио)-пропанол (IV) или на метиловый эфир IV (V). Предложен механизм р-ции, согласно которому миграция тиометильной группы протекает через промежуточное образование сульфониевых соединений. Наличие двух SCH_3-групп у соседних C-атомов, видимо, способствует миграции SCH_3-группы, так как 2-ацетокси-1,3-бис-(ацетилтио)-пропан (VI) при действии к-ты образует только немного II, а $CH_3SCH_2CH_2OH$ (VII) медленно превращается в $CH_3SCH_2CH_2SCH_3$. К 2,6 г $H_2C(SH)$-$CH(SH)CH_2OH$ (VIII) в 50 мл циклогексана прибавляют р-р CH_2N_2 [из 11,4 г $CH_3(NO)NHCONH_2$] в 200 мл циклогексана. Через ~12 час. выделяют 1 г IV, т. кип. 89°/1 мм, $n^{21}D$ 1,5460; нафтилуретан, т. пл. 84° (из бзн.). 3,8 г IV, 1 г CH_3COONa и 25 мл $(CH_3CO)_2O$ нагревают 8 час. при 100°, получают 4,9 г I, т. кип. 88°/0,1 мм, $n^{19}D$ 1,5131, который при щел. гидролизе дает IV. 0,6 г IV окисляют избытком 30%-ной H_2O_2, получают 0,6 г 2,3-бис-(метилсульфонил)-пропанола (IX), т. пл. 123—124° (из сп.). IX получается при аналогичном окислении I. К 0,8 г IX в 3 мл безводн. C_5H_5N прибавляют 0,4 г CH_3COCl, нагревают 0,5 часа при 100°, выделяют 0,3 г 2,3-бис-(метилсульфонил)-пропилацетата, т. пл. 117—119° (из CH_3OH). 23 г 2,3-дибромпропилметилового эфира, 25 г CH_3COSK и 300 мл спирта кипятят 2 часа (атмосфера N_2), получают 18 г 2,3-бис-(ацетилтио)-пропилметилового эфира (X), т. кип. 72—73°/0,3 мм, $n^{20}D$ 1,5146. 13 г X, 90 мл CH_3OH и 10 мл конц. HCl кипятят 6 час. (атмосфера N_2), выделяют 4,1 г 2,3-димеркаптопропилметилового эфира (XI), т. кип. 57—63°/2 мм, $n^{22}D$ 1,515. К 2,5 г XI в 20 мл 30%-ного NaOH при ~60° прибавляют 2,5 г $(CH_3)_2SO_4$ (атмосфера N_2), нагревают 3 часа, получают 1 г V, т. кип. 110—114°/15 мм, $n^{21}D$ 1,5122. Окисление V 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH дает 2,3-бис-(метилсульфонил)-пропилметиловый эфир (XII), т. пл. 112—113° (из CH_3OH). К р-ру 10 г VIII в 100 мл 30%-ного NaOH прибавлено 40 г $(CH_3)_2SO_4$ при 60°. Затем при 100° (0,5 г) выделен II, 4,3, т. кип. 64—66°/1 мм, $n^{20}D$ 1,5155. 28 г $CH_2BrCHBrCH_3$, 35 г CH_3COSK и 200 мл спирта кипятят 8 час., выделяют 21 г 1,2-бис-(ацетилтио)-пропана (XIII), т. кип. 79—80°/0,01 мм, $n^{22}D$ 1,5190. При гидролизе 19 г XIII (120 мл CH_3OH, 6 мл конц. HCl, кипячение 3 часа) образуется 1,2-димеркаптопропан (XIV), выход 3,8 г, т. кип. 52—56°/25 мм, $n^{20}D$ 1,527—1,531. К 3,8 г XIV в р-ре 3 г NaOH в 10 мл воды прибавляют 7,5 г $(CH_3)_2SO_4$, выделяют 2,1 г 1,2-бис-(метилтио)-пропана (XV), т. кип. 75—76°/18 мм, $n^{23}D$ 1,5150. Окислением XV 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH получают 1,2-бис-(метилсульфонил)-пропан, т. пл. 115—117° (из CH_3OH). 8 г 1,3-димеркаптопропанола-2 в 40 мл 20%-ного NaOH нагревают с 16 г $(CH_3)_2SO_4$ 0,5 часа при 75—90°, выделяют 3,5 г III, т. кип. 66—68°/0,2 мм, $n^{20}D$ 1,5371. Окисление III H_2O_2 в CH_3COOH дает 1,3-бис-(метилсульфонил)-пропанол-2 (XVI), т. пл. 133—135° (из CH_3OH). 3 г III, 1 г CH_3CO_2Na и 20 мл $(CH_3CO)_2O$ нагревают 5 час. при 100°, выделяют 1,5 г 2-ацетокси-1,3-бис-(метилтио)-пропана, т. кип. 99—101°/3 мм, $n^{20}D$ 1,5060. К 15 г $HSCH_2CH_2OH$ в 45 мл 25%-ного NaOH прибавляют при 60—70° 25 г $(CH_3)_2SO_4$, перемешивают 0,5 часа, выделяют VII, выход 11,7 г, т. кип. 61°/10 мм, $n^{20}D$ 1,4930. 21 г I, 100 мл CH_3OH и 50 мл 2 н. HCl кипятят 3 часа (атмосфера N_2), улавливают выделяющийся CH_3SH, смесь нейтрализуют, извлекают эфиром 13,5 г масла (M). 6,7 г M окисляют избытком 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH, при 100° 1 час. выпаривают досуха, обрабатывают CH_3OH, в остатке — 1,2,3-трис-(метилсульфонил)-пропан (XVII), выход (неочищ.) 2,86 г, т. пл. 205—207°. Из метанольного экстракта выделяют 0,3 г XVI. Окислением фракции с т. кип. 139—142°/8 мм, полученной при перегонке M, выделяют XVII и IX (несколько мг). При гидролизе I 2 н. H_2SO_4 в CH_3OH и последующем окислении получают XVII и IX. При кислотном омылении 2,4 г IV аналогично I (5 час.) и последующем окислении образуется 0,6 г XVII. 2,2 г V, 10 мл CH_3OH и 5 мл 2 н. HCl кипятят 5 час., выделяет-

ся CH_3SH, после окисления получают 0,1 *г* **XVII** и 1,2 *г* **XII.** 0,7 *г* VI, 4 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 2 н. HCl кипятят 3 часа, после окисления получают CH_3SH, 0,02 *г* **XVII** и 0,23 *г* XVI. 2 *г* VII, 4 *мл* 0,7 н. HCl нагревают 20 час. при 100° (выделения CH_3SH не обнаружено), извлекают $CHCl_3$, перегоняют (т. кип. 63—65°/11 *мм*, $n^{18}D$ 1,5020), 0,25 *г* дистиллята окисляют H_2O_2, выделяют 1,2-бис-(метилсульфонил)-этан, т. пл. 193—194° (из воды). 4 *г* 2,3-бис-(бензилтио)-пропанола, 20 *мл* CH_3OH и 20 *мл* конц. HCl кипятят 2 часа, обрабатывают водой и извлекают эфиром, эфир удаляют, остаток окисляют 30%-ной H_2O_2, выделяют 2,3-бис-(бензилсульфонил)-пропилхлорид, выход (неочищ.) 1,4 *г*, т. пл. 204—205° (из CH_3COOH). Е. Караулова

21362. **О присоединении меркаптокарбоновых кислот к ненасыщенным кислотам и новый метод получения сульфониевых солей. Шёберль, Ланге** (Über die Addition von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren und eine neue Darstellungsweise von Sulfoniumsalzen. Schöberl Alfons, Lange Gisela), Liebigs Ann. Chem., 1956, 599, № 2, 140—160 (нем.)

В нейтр., кислой и щел. средах α- и β-меркаптокислоты, такие, как тиогликолевая (I), β-меркаптопропионовая (II) и др. легко присоединяются к α,β-непредельным к-там, таким, как акриловая (III), метакриловая (IV) к-ты, с образованием диалкилсульфиддикарбоновых к-т (V). Присоединение протекает по ионному механизму и остаток $HOOC(CH_2)nS$, в основном, вступает в β-положение к карбоксилу непредельной к-ты. Для сравнения получены V взаимодействием α-бром-(VI) и β-бромпропионовой (VII) к-т с динатриевыми солями меркаптокислот. V легко присоединяют III и галоидоводороды с образованием галоидных солей трикарбоксиалкилсульфония. Так же V реагируют с хлор-(VIII) и бромуксусной (IX) к-тами. Так, из получающегося взаимодействия II и III β,β-дикарбоксидиэтилсульфида (X) и III в присутствии HCl образуется β,β′,β″-трикарбоксиэтилсульфонийхлорид (XI): $[(HOOCCH_2CH_2)_3S]^+Cl^-$. С III и кротоновой к-той (XII) подобно V реагируют S-алкилтиогликолевые к-ты и $(C_2H_5)_2S$. X и S-этилтиогликолевая к-та (XIII) присоединяют CH_3J и также образуют соответствующие соли сульфония. Карбоксиметилдикарбоксиэтилсульфонийхлорид (XIV) при нагревании в водн. р-ре легко отщепляет HCl и перегруппировывается во внутреннюю сульфониевую соль — ди-(β-карбоксиэтил)-тетин $(HOOCCH_2CH_2)_2S^+CH_2COO^-$ (XV). Получены также карбоксиметилкарбоксиэтилтетин (XVI) и дикарбоксиметилтетин (XVII). Р-р Na-солей VII и I (1 : 1) нагревают (4 часа, 100°), подкисляют HCl (к-той) и эфиром извлекают метилэтилсульфид-α,β′-дикарбоновую к-ту (XVIII), выход 40%, т. пл. 94° (из эф.). Так же получают из I и VI метилэтилсульфид-α,α′-дикарбоновую к-ту, выход 31,6%, т. пл. 85°; из II и VII получают X, выход 64,3%, т. пл. 128° (из воды); из VII и тиомолочной к-ты (XIX) получают диэтилсульфид-α,β′-дикарбоновую к-ту (XX), выход 47,5%, т. пл. 65°. **XVIII** получена также коротким нагреванием в атмосфере N_2 **I** с избытком III в нейтр., кислом или щел. водн. р-ре, выход 61—100%. I присоединяется к акрилнитрилу в щел. и нейтр. среде в атмосфере N_2 и после омыления, кипячением 2 часа с HCl (к-той) выход **XVIII** 52,5—77%. При нагревании 2—3 дня в атмосфере N_2 до 80° **II** с избытком III в воде или смеси CH_3COOH и H_2SO_4 выход X 70—98%, т. пл. 128° (из воды). 18,8 ммоля **XIX** смешивают при 0° с 55 ммолями III, нейтрализуют и через 12 час. HCl (к-той) выделяют **XX**. Нейтрализованную смесь I и IV после стояния 24 часа нагревают (12 час., 100°), подкисляют HCl (к-той) и эфиром извлекают 25,8% метилпропилсульфид-α,β′-дикарбоновой к-ты (XXI), т. пл. 71—72° (из эф.-петр. эф.). Из ди-Na-соли I и бромистых алкилов в CH_3OH получены XII, выход 71%, т. кип. 117—118°/11 *мм*, S-изопропилтиогликолевая к-та (XXII), выход 74,7%, т. кип. 126—127°/12 *мм*, и S-*н*-бутилтиогликолевая к-та (XXIII), выход 74%, т. кип. 143°/12 *мм*. Для характеристики получены S-бензилтиурониевые соли следующих к-т (даны т. пл. в °C): VII, 136; β-хлорпропионовой, 146; III, 148; метионина, 207—208; диметилсульфиддикарбоновой (XXIV — к-та), 158—159; X, 152; **XVIII**, 156—157; XXI, 165; XIII, 155; XXII, 153—154; **XXIII**, 148,5. В водн. суспензию 1 *г* X и 0,5 *г* **III** пропускают HCl (газ), выпадает XI, т. пл. 163—164°. Из смеси 18,8 ммоля II, 55,5 ммоля III, 2 *мл* 50%-ной HBr и 2 *мл* 2 н. CH_3COOH через 12 час. выпадает 71% трикарбоксиэтилсульфонийбромида (XXV), т. пл. 151° (из абс. сп.-эф.). 109 ммолей III при 0° смешивают с 54,4 ммоля I и 5,4 *мл* конц. HCl, через 12 час. кристаллич. продукт промывают эфиром, из водн. р-ра остатка выпадает **XV**, т. пл. 136—137°, а упариванием маточного р-ра получают 55,3% XIV, т. пл. 151°; бромид, выход 64%, т. пл. 127°. Р-р XIV в воде кипятят, по охлаждении выпадает XV. XV получается также при нагревании 6 час. (85°) 11,2 ммоля ди-Na-соли X с 10,6 ммоля VIII с последующим подкислением H_2SO_4. При стоянии 6,66 ммоля XXIV и 5,55 ммоля III с конц. HCl и упаривании промытого эфиром р-ра получают **XVI**, т. пл. 131°. **XVII** (выход 66,6%, т. пл. 156°) синтезируют нагреванием (12 час., 85° и 4 дня, 25°) нейтрализованной содой смеси 8 ммолей **XXIV** и 7,2 ммоля **IX** с последующим подкислением конц. H_2SO_4. Из **XIII**, **III** и HCl при 0° в диоксане выход этилкарбоксиметилкарбоксиэтилсульфонийхлорида (XXVI) 91,2%, т. пл. 118° (абс. сп.-эф.); бромид, т. пл. 121°. Из 6,6 ммоля XIII и 11,6 ммоля XII и HCl в воде выпадает 94% этилкарбоксиметил-β-карбоксипропилсульфонийхлорида, т. пл. 95° (из абс. сп.); бромид, выход 89%. Из 35 ммолей **XIII**, 35 ммолей **IV** и HCl в смеси эфира и ацетона получают этилкарбоксиметил-β-карбоксиизопропилсульфонийхлорид, выход 22,4%, т. пл. 134° (из абс. сп.). Из **XXIII**, **III** и HCl в эфире — изопропилкарбоксиметилкарбоксиэтилсульфонийхлорид (XXVII), выход 83%, т. пл. 128°; бромид, т. пл. 122°. Из XXII и XII в конц. HCl (к-те) при 0° получают изопропилкарбоксиметил-β-карбоксипропилсульфонийхлорид, выход 61,5%, т. пл. 129°; бромид, выход 62%, т. пл. 123°. Полученный из **XXIII** и **III** жидкий сульфонийхлорид с солью Рейнеке дает *н*-бутилкарбоксиметилкарбоксиэтилсульфонийрейнекат, т. пл. 106°. Из диизопропилсульфида, III и HCl получают диизопропилкарбоксиэтилсульфонийхлорид, масло; пикрат, т. пл. 147° (из воды). Из III, $(C_2H_5)_2S$ и HCl в ацетоне при 0° получают диэтилкарбоксиэтилсульфонийхлорид, т. пл. 119°; бромид, выход 62,5%. При нагревании (22 часа, 55°) 5,6 ммоля X и 6,5 ммоля VII получают с низким выходом XXV. X и CH_3J оставляют на 3 недели, разбавляют водой, промывают эфиром, из водн. слоя получают метилдикарбоксиэтилйодид, масло; рейнекат, кристаллы. Так же из CH_3J и XIII или **XXII** получают метилэтил- или метилизопропилкарбоксиметилсульфонийиодиды, т. пл. 104—105° и 111°. При нагревании расплавленных XI и **XXV** получают X. Так же при 125° разлагается XXVI (с образованием XVIII) и **XXVII**. И. Котляревский

21363. **Синтез *dl-цис*-9,10-метиленоктадекановой кислоты (дигидростеркуловой кислоты) и *dl-цис*-11,12-метиленоктадекановой кислоты. Гофман, Орочена, Йохо** (Unequivocal syntheses of *dl-cis*-9,10-Methyleneoctadecanoic acid (dihydrosterculic acid) and *dl-cis*-11,12-methyleneoctadecanoic acid. Hofmann Klaus, Orochena Salvador F., Yoho Clayton W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3608—3609 (англ.)

dl-цис-9,10-метиленоктадекановая к-та (I) синтезиро-

вана следующим образом: присоединением дибромкарбена CBr_2 к 1,4-циклогексадиену (РЖХим, 1956, 692) получают 7,7-дибромноркарен-3, т. пл. 36,8—37,0°, который окислением переводят в *цис*-3,3-дибромциклопропандиуксусную-1,2 к-ту, т. пл. 179,4—181,2°, превращающуюся после гидрогенолиза в *цис*-циклопропандиуксусную-1,2 к-ту (II), т. пл. 131—133°. Монометиловый эфир хлорангидрида II после обработки $(н\text{-}C_6H_{13})_2Cd$ и щел. гидролиза дает *dl-цис*-6-кето-3,4-метилендодекановую к-ту, последняя восстановлением переведена в *dl-цис*-3,4-метилендодекановую к-ту, т. кип. 153—154°/3 *мм*, из которой по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 1082) получают **I**, т. пл. 38,6—39,6°. **I** оказалась полностью идентичной с дигидростеркуловой к-той чем доказано строение последней. Из II получена также *dl-цис*-11,12-метиленоктадекановая к-та (III), т. пл. 31,0—33,6° (амид, т. пл. 84—85,2°), неидентичная с лактобацилловой к-той (IV). III обладает примерно вдвое меньшей промотирующей активностью в отношении роста бактерий *Lactobacillus delbrueckii*, чем IV, последняя представляет собой, по-видимому, один из стереоизомеров **III**. Л. Хейфиц

21364. **Исследования в ряду циклобутана. Часть III. Попытки синтеза оптически активных производных 1,2-диметиленциклобутана. К и п п и н г, Р е н** (Experiments in the cyclobutane series. Part III. Attempts to obtain optically active substituted 1:2-dimethylene-cyclobutanes. K i p p i n g F. B., W r e n J. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3246—3251 (англ.)

Хроматографированием 1,2-бис-(дифенилметилен)-циклобутана (I) на (+)-лактозе не удалось выделить оптич. активного I. Попытки синтеза производных I с COOH-группами в бензольных ядрах через Mg-органич. соединения также не удались. I получен следующим путем: диэтиловый эфир α,δ-дибромадипиновой к-ты превращали в *рац-транс*-циклобутандикарбоновую-1,2 к-ту (*рац-транс*-II) [выход 69%, т. пл. 130,5—131° (из C_6H_6-диоксана, 20 : 1)], которую через ее среднюю соль с хинином разделили на (—)-*транс*-II, т. пл. 116—117° (из бзл.), $[\alpha]_D^{18,5}D$ —158°, $[\alpha]^{29}D$ —157° (*c* 0,75; вода), и (+)-*транс*-II, т. пл. 105—108° (из бзл.), $[\alpha]^{21}D$ +123,8°. Кипячением (—)-*транс*-II со смесью спирта и H_2SO_4 получен диэтиловый эфир (—)-*транс*-II (выход 78%, т. кип. 80,3°/1,0 *мм*, nD^{22} 1,4372, $[\alpha]_D^{15,5}$—124°, $[\alpha]^{29}D$ —122° (*c* 0,5; ацетон), который действием C_6H_5MgBr по приведенной ранее методике (Alberman, Kipping, J. Chem. Soc., 1951, 779) превращают в (—)-*транс*-1,2-ди-(оксидифенилметил)-циклобутан (**III**), выход 89%, т. пл. 174—175,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{14}D$ —53°, $[\alpha]^{29}D$ —59,0° (*c* 0,5; ацетон). **III** выдерживают 2,25 часа при 200—210° в токе N_2, извлекают петр. эфиром, хроматографируют на Al_2O_3, получают оптич. неактивный **I**, т. пл. 182,5—183,5°, и правовращающее жидкое в-во, строение которого не устанавливалось. При попытке синтезировать аналогичным путем (—)-*транс*-1,2-ди-(окси-ди-*n*-толилметил)-циклобутан (**IV**) получена смесь **IV** с 1,2-бис-(ди-*n*-толилметилен)-циклобутаном, которую не удалось разделить перекристаллизацией из спирта. Эта смесь при 170° в токе N_2 превращается в смесь, не содержащую **IV**, хроматографирование которой привело к тем же результатам, что и в случае продуктов пиролиза **III**. Исследовано взаимодействие *n*-бензилоксигалоидбензолов с Mg, с тем, чтобы полученные Mg-органич. соединения ввести в р-цию с эфиром *транс*-II и после дегидратации продукта р-ции гидрогенолизом отщепить $C_6H_5CH_2$-группу и путем последующих превращений перейти к производным I с OCH_2COOH-группой в бензольном ядре. *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4Cl$ (V) не реагирует с Mg, а *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4Br$ также не реагирует с Mg и Li. *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4J$ реагирует со сплавом Mg-Cu при кипячении в смеси эфира с бензолом, давая *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4MgJ$ (VI), что подтверждается карбоксилированием VI с образованием *n*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4COOH$ (выход 46%) и взаимодействием VI с $CH_3COOC_2H_5$, приводящем к 1,1-ди-*n*-бензилоксифенилэтанолу, т. пл. 187—188° (из CH_3COOH). Аналогично *м*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4J$ образует Mg-органич. соединение, которое при карбоксилировании дает *м*-$C_6H_5CH_2OC_6H_4COOH$ с выходом 36%. Этиловый эфир *рац-транс*-II образует с VI 1,2-*бис*-(ди-*n*-бензилоксифенилметилен)-циклобутан (VII) [выход 21%, т. пл. 179—180° (из ацетона)] и небольшое кол-во в-ва, т. пл. 220,5—221° (VIII) неустановленного строения. При гидрировании VII под атмосферным давлением при ~20° над Pd/C не происходит ни восстановления сопряженных двойных связей (что объяснено пространственными препятствиями), ни ожидаемого гидрогенолиза бензилоксигрупп, что отнесено за счет сопряжения неподеленных пар электронов кислорода с двойными связями. В этих же условиях V превращается в *n*-хлорфенол с выходом 83%. Взаимодействием CH_3OCH_2Cl с соответствующими *n*-галоидфенолятами синтезированы *n*-$CH_3OCH_2OC_6H_4J$ (выход 29%, т. кип. 89—92°/0,6 *мм*) и *n*-$CH_3OCH_2C_6H_4Br$ (т. кип. 72°/0,5 *мм*), которые бурно реагируют со сплавом Mg-Cu, не образуя при этом, однако, ожидаемых Mg-органич. соединений. Приведены ИК- и УФ-спектры VIII, УФ-спектр VII, ИК-спектр *рац-транс*-II. Часть II см. РЖХим, 1957, 71542. В. Дашунин

21365. **Присоединение тетрацианэтилена к дифенилдиметиленциклобутену. Б л о м к у и с т, М е й н у о л д** (The addition of tetracyanoethylene to diphenyldimethylenecyclobutene. B l o m q u i s t A. T., M e i n w a l d Y v o n n e C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5316—5317 (англ.)

Тетрацианэтилен при т-ре ~20° в C_6H_6 присоединяется к дифенилдиметиленциклобутену (I), образуя аддукт спирановой структуры (II) [выход ~40%, т. пл. 175—176° (разл.; из эф.)], строение которого подтверждено УФ-, ИК-спектрами и спектром ядерного магнитного резонанса. II при т-ре ~20° в CCl_4 присоединяет по экзометиленовой группе 1 моль Br_2, образуя дибромид (III), т. пл. 162,5—163°. I при умеренных т-рах (25—75°) не реагирует с малеиновым ангидридом, N-фенилмалеинимидом и эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (IV). При более высокой т-ре имеет место полимеризация, не приводящая к кристаллич. продуктам. При 150° I с IV дает с незначительным выходом аморфный продукт состава $(C_{24}H_{20}O_4)n$, разлагающийся при 160—170°. Приведены УФ- и ИК-спектры II, III и спектр ядерного магнитного резонанса II. Л. Хейфиц

21366. **О некоторых специфических особенностях скелетного никель-алюминиевого катализатора при гидрогенолизе пентаметиленового цикла. Ш у й к и н Н. И., Ч е р к а ш и н М. И.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1256—1258

Гидрирование 1-бутилциклопентена-1 (I) и 1-изоамилциклопентена-1 (II) при 200° и атмосферном давлении на скелетном Ni—Al-катализаторе (объемная скорость пропускания 0,06 $ч^{-1}$) сопровождается последующим гидрогенолизом. При этом, кроме продуктов обычного гидрогенолиза 5-членного цикла, образуются углеводороды, содержащие на один или два C-атома меньше, чем исходный углеводород (I наряду с 4-метилоктаном дает 3-метилгептан и 2-метилгексан, а II наряду с 2,5-диметилоктаном — 2,5-диметилгептан). Аналогичные превращения в принятых условиях

претерпевает также и изоамилциклопентан. Во всех случаях упрощение молекулы исходных углеводородов идет за счет элиминирования С-атома, входившего в состав 5-членного цикла и связанного размыкающейся С—С-связью (возможен также и парный разрыв С—С-связей 5-членного цикла). Высказано предположение, что такое поведение 5-членных циклич. углеводородов объясняется особым расположением циклопентанового кольца на скелетном Ni—Al-катализаторе, при котором четыре CH_2-группы лежат в одной плоскости, а пятая, замещ. алкилом, остается приподнятой над поверхностью катализатора.

Л. Хейфиц

21367. **1,2-диметиленциклогексан. Синтез и полимеризация.** Бломхуист, Лонгон (1,2-dimethylenecyclohexane. Synthesis and polymerization. Blomquist A. T., Longone D. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3916—3919 (англ.)

Синтезирован 1,2-диметиленциклогексан (I) исходя из диэтилфталата. Последний восстанавливался над скелетным Ni при 170° в диэтиловый эфир циклогександикарбоновой-1,2 к-ты (выход 94%, т. кип. 124—125°/5,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4503), который с $LiAlH_4$ давал 1,2-ди-(оксиметил)-циклогексан (выход 89%, т. кип. 142—143°/3,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4905), взаимодействием с PBr_3 переведенный в 1,2-ди-(бромметил)-циклогексан, выход 90%, т. кип. 112—113°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5413, d_4^{25} 1,6276. Последний с $(CH_3)_3N$ в CH_3OH превращался в дибромметилат 1,2-бис-(диметиламинометил)-циклогексана [выход 88%; пикрат (две формы), т. пл. 192—194° (из сп.) и т. пл. 166—167° (из сп.)], переведенный взаимодействием с влажной Ag_2O в четвертичное аммониевое основание, нагревание которого до 115—125° при 142—146 *мм* приводило к I, выход 40%, т. кип. 73—74°/136 *мм* (перегнан в токе N_2), $n^{25}D$ 1,4717. I с малеиновым ангидридом дает ангидрид $\Delta^{9,10}$-октагидронафталиндикарбоновой-2,3 к-ты, т. пл. 139,5—140° (из эф.). Эмульсионная полимеризация I протекает значительно медленнее, чем для 1,2-диметиленциклобутана и 1,2-диметиленциклопентана и приводит к маслообразным или кристаллич., нерезиноподобным продуктам. Отсутствие в полимере концевых метиленовых групп (установлено по ИК-спектру) свидетельствует о том, что полимеризация I, по-видимому, целиком протекает за счет *цис*-1,4-присоединения. Приведены ИК- и УФ-спектры I (в изооктане).

Н. Кологривова

21368. **Исследование реакции нитрования изопропилциклогексана азотной кислотой.** Топчиев А. В., Мехтиев С. Д., Новрузова А. Ш., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 931—933

Изучено нитрование изопропилциклогексана (I) 48,28 и 11%-ной HNO_3 при 50—55, 80—85 и 105—110°, мол. отношении I: HNO_3 от 1 : 1,25 до 1 : 2,5 и длительности р-ции 5,10,15 и 20 час. Установлено, что оптимальными условиями р-ции являются т-ра 80—85°, продолжительность 15 час. (с увеличением продолжительности р-ции увеличивается уд. значение р-ции окисления), конц-ия 48% (*d* 1,3) и мол. соотношение I : HNO_3 = = 1 : 2,5. При этих условиях превращение I составляет 57%, а выходы неочищ. нитропродукта и мононитроизопропилциклогексана, считая на превращенный I, 98,3 и 78,6% соответственно. Установленную зависимость нитрования I от различных факторов авторы объясняют динамикой кол-ва NO_2, образующейся из HNO_3 при различных условиях. Для подтверждения этого предпринят спец. опыт по нитрованию I в присутствии небольшого кол-ва $(NH_4)_2SO_4$, при котором, несмотря на оптимальные условия для нитрования, не образовалось даже следов нитропродукта. Л. Хейфиц

21369. **Циклические диены. XX. 4-*н*-октил-1,2-диметиленциклогексан.** Бейли, Клейн (Cyclic dienes. XX. 4-*n*-octyl-1,2-dimethylenecyclohexane. Bailey William J., Klein William A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3124—3127 (англ.)

С целью дальнейшего изучения свойств полимеров замещ. 1,2-диметиленциклогексанов синтезирован 4-*н*-октил-1,2-диметиленциклогексан (I). Доступный в промышленных кол-вах *н*-октенилянтарный ангидрид восстанавливают в диоксане над скелетным Ni (100°, 160 *ат*) и получают *н*-октилянтарный ангидрид (II) (выход 98%, т. пл. 62—64,5°), который при этерификации дал этиловый эфир 3-карбэтоксиундекановой к-ты (III), выход 92%, т. кип. 110°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350. Восстанавливают II $LiAlH_4$ (кипятят 96 час.), остаток после разложения реакционной смеси и отгонки эфира растворяют в $(н\text{-}C_4H_9)_2O$, обрабатывают 10-кратным кол-вом $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COOH (кипятят 72 часа) и получают ацетат 3-ацетоксиметилундецилового спирта (IV) (выход 78%, т. кип. 127°/0,11 *мм*, 118°/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,4396), который синтезируют аналогично также и из III, выход 94%. Пиролизуют IV, пропуская его в токе N_2 при 520° со скоростью 1,5 *г/мин* через колонку, заполненную стеклянными спиральками с диам. ~3 *мм* (длина слоя 25 *см*), и получают 2-*н*-октилбутадиен-1,3 (V) (выход 46%, т. кип. 71°/4,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4514) и смесь (выход 28%) 3-ацетоксиметилундецена-1 и ацетата 3-метиленундецилового спирта. Смесь 1,60 *г* малеинового ангидрида (VI), 3,5 *г* V и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 24 часа и получают ангидрид 4-*н*-октил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой к-ты (VII) (VIII — к-та), выход 47%, т. пл. 51,3—51,8° (из петр. эф.). Аналогично из V и 1,4-нафтохинона (IX) получают 2-*н*-октил-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон, выход 67%, т. пл. 85,8—86,4° (из сп.). Этерификацией VII получают диэтиловый эфир VIII (выход 83%, т. кип. 150°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4636), который при гидрировании в спирте над скелетным Ni (100°, 170 *ат*) или над Pt (из PtO_2) при 22° дал диэтиловый эфир 4-*н*-октилгексагидрофталевой к-ты (X), выход 96%, т. кип. 140°/0,10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4562. Восстановление X $LiAlH_4$ привело к 4-*н*-октилгексагидрофталевому спирту [выход 97%, т. пл. 64,0—64,6° (из эф.-петр. эф.)], который обработкой $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COOH (кипятят 24 часа) переводят в соответствующий диацетат (XI), выход 95%, т. кип. 140°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,4605. При пиролизе XI при 500° (см. выше) получают I (выход 26%, т. кип. 79°/0,11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4707), смесь (выход 40%) 1-метилен-2-ацетоксиметил-4-*н*-октилциклогексана и 1-ацетоксиметил-2-метилен-4-*н*-октилциклогексана (т. кип. 106—118°/0,09 *мм*) и 13% неизмененного XI. Смесь 0,59 *г* VI, 1,59 *г* I и 50 *мл* C_6H_6 выдерживают 2 часа при 25°, затем кипятят 15 час. и получают ангидрид 6-*н*-октил-$\Delta^{9(10)}$-октагидронафталиндикарбоновой-2,3 к-ты, выход 47%, т. пл. 103,8—105° (из петр. эф.). Аналогично из I и IX приготовляют 2-*н*-октил-1,2,3,4,5,5а,6,11,11а,12-дикагидронафтацендион-6,11, выход 38%, т. пл. 145,8—146,6° (из петр. эф.). Приведены УФ- и ИК-спектры I и V. Сообщение XIX см. РЖХим, 1957, 71552.

В. Андреев

21370. **Приготовление диметилкеталя циклогексанона.** Мак-Кой, Бейкер, Голк (Preparation of cyclohexanone dimethyl acetal. McCoy Robert E., Baker Alvin W., Gohlke Roland S.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1175—1177 (англ.)

При подкислении р-ров или суспензий солей аци-формы нитроциклогексана (САФ) в CH_3OH и при р-циях САФ с $(CH_3)_2SO_4$ или с $(C_2H_5)_2SO_4$ в CH_3OH обнаружено с помощью ИК- и масс-спектроскопии образование наряду с оксимом циклогексанона также нитроциклогексана, циклогексанона (I) и диметилкеталя I (II), т. кип. 73,0°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4372. При проведении р-ции САФ с $(C_2H_5)_2SO_4$ в других р-рителях или подкислении САФ в спирте II не получался. Строение

II подтверждено прямым синтезом из I и CH_3OH. Необычный факт прямого образования II авторы объясняют неустойчивостью CO-связи в I, что подтверждается неспособностью имеющего более устойчивую CO-связь циклопентанона давать кеталь в сравнимых условиях. Прямое получение кеталей из I и высших спиртов вследствие пространственных затруднений идет со значительно меньшими выходами (в случае спирта ~10%). Приводятся выходы II, получаемого из смеси CH_3OH и I в присутствии HCl-к-ты или кислой ионообменной смолы при 25° (в скобках указаны кол-ва исходных I и CH_3OH): 50% (стехиометрич.), 78% (равные объемы), 92% (23,1 вес. % I), 95% (12,1 вес. % I). Приведены ИК-спектры и масс-спектрограммы II. В. Андреев

21371. Производные **(1-аминоциклогексил)-метанола.** Ноленд, Неллер, **Райс** (Derivatives of (1-aminocyclohéxyl) methanol. Noland Wayland E., Kneller James F., Rice David E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 695—697 (англ.)

(1-аминоциклогексил)-метанол (I) получен гидрированием (1-нитроциклогексил)-метанола (II) над скелетным Ni (~20°, 2 *ат*), выход I 60%, т. кип. 84°/1 *мм*, т. пл. ~37—39,5°, $n^{25}D$ 1,4959; хлоргидрат, т. пл. 161,5—163,5° (из хлф.-петр. эф.); сульфат, т. пл. 237,5—240,5° (из сп.); дибензоильное производное (III), т. пл. 100—102° (из CH_2Cl_2-петр. эф.); диацетильное производное (IV), т. пл. 63—66,5° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). Кипячение IV со спиртом в присутствии конц. H_2SO_4 (2,5 часа) приводит к (1-ацетамидоциклогексил)-метанолу (V), выход 29%, т. пл. 121—123° (из CH_2Cl_2-петр. эф.), а кипячение I с безводн. HCOOH (4 часа) — к (1-формамидоциклогексил)-метанолу (VI), выход 21%, т. пл. 124—125,5° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). При нагревании I с избытком мочевины (1 час при 185° без катализатора) образуется 3-окса-1-азаспиро-[4,5]-деканон-2 (VII), выход 34%, т. пл. 82—84,5° (из CH_2Cl_2-петр. эф.), а при 15-часовом кипячении с диэтиловым эфиром щавелевой к-ты в диоксане I переходит в N,N'-бис-(1-оксиметилциклогексил)-оксамид (VIII), выход 14%, т. пл. 174,5—176,5° (из CH_2Cl_2-петр. эф.). Исходный II получен конденсацией эквимолярных кол-в нитроциклогексана и параформа в присутствии 20%-ного метанольного р-ра KOH, выход ~80%, т. кип. 136—137°/5,5 *мм*, т. пл. ~0—4°, $n^{25}D$ 1,4845; 3,5-динитробензоат, т. пл. 131—132,5° (из бзл.-петр. эф.). Приведены ИК-спектры I—VIII. Л. Хейфиц

21372. **Тетрагидрофталевые кислоты. Баклс** (The tetrahydrophthalic acids. Buckles Robert E.), Chem. Revs, 1957, 57, № 4, 641—663 (англ.)

Обзор. Библ. 129 назв.

21373. О простом **способе перехода от фульвенов к 6,6-дизамещенным циклогексадиенонам. Альдер,** Флок, Лессених (Über einen einfachen Weg von den Fulvenen in die Reihe des 6,6-disubstituierten Cyclohexadienons. Alder Kurt, Flock Franz Heinz, Lessenich Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1709—1720 (нем.)

Окислением диметилфульвена (I) (при 0°), пентаметиленфульвена (II) (при 0°) и метилфенилфульвена (III) (при 25—35°) 30%-ной H_2O_2 в щел. среде получены соответственно димер окиси I (IV) (выход 79%, т. пл. 86—88°), димер окиси II (V) [выход 70%, т. пл. 103—108° (из лигр)] и димер окиси III (VI), выход 74%, т. пл. 138—139° (из лигр.) и 177—178° (из лигр.). При пиролизе IV—VI дают соответственно 6,6-диметилциклогексадиенон (VII) [выход 40—45%, т. кип. 56°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4992, d_4^{20} 0,9635; димер, т. пл. 101—103° (из лигр.)], 6,6-пентаметиленциклогексадиенон (VIII) [выход 73%, т. кип. 78—80°/0,2 *мм*; димер, т. пл. 121° (из петр. эф.)] и 6-метил-6-фенилциклогексадиенон (IX) [выход 75%, т. кип. 83°/0,01 *мм*; димер, т. пл. 201—202° (из этилацетата с лигр.)], скорость димеризации которых снижается в ряду VII—IX. Строение VII подтверждено спектроскопически, а также превращением VII в *о*-$CH_3C_6H_4OH$ и 2,6-диметилфенол при нагревании (550°/12 *мм*) и гидрированием над Pt (из PtO_2) в 2,2-диметилциклогексанон [семикарбазон (СК), т. пл. 195—196° (разл.)]; строение VIII — гидрированием до 2,2-пентаметиленциклогексанона [2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 130—132° (разл.); СК, т. пл. 208—210° (разл.)], а строение IX — гидрированием в 2-метил-2-фенилциклогексанон; СК, т. пл. 204—207°. VII—IX при кипячении в р-ре ксилола дают аддукты (АД) с малеиновым ангидридом (X), диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (XI) и циклопентадиеном (XII). Перечисляются АД, время взаимодействия компонентов в часах, выход в %, т. пл. в °С (или т. кип. в °С/*мм*): VII с X, 2, 86, 130—132 (из этилацетата-лигр); VIII с X, 4, 82, 141—142 (из этилацетата-лигр.); IX с X, 4,71, 201—202 (из этилацетата-лигр.) и 206—207 (из атилацетата-лигр.); VII с XI, 4, 84, 118/0,01, VIII с XI, 4, 78, 66—68 (из этилацетата-лигр.); IX с XI, 4, 77, 100—102 (из этилацетата-лигр.); VII с XII, 5, 76, 124/12; VIII с XII, 5, 85, 90/0,01; IX с XII, 8, 75, 114—116 (из петр. эф.) и 137—139 (из петр. эф.). АД VII—IX с XI при пиролизе (при 500°) превращаются в $C_6H_4(COOCH_3)_2$ и соответственно диметилкетен (выход 89%; димер — тетраметилциклобутандион, т. пл. 113—115°), пентаметиленкетен [выход 79%; гл. образом в виде димера, т. пл. 163—165° (из петр. эф.)] и метилфенилкетен, выход 75%, т. кип. 74°/12 *мм*. Омылением АД VII—IX с XI получают $C_6H_4(COOH)_2$ с выходом соответственно 81, 75 и 75%, а также *изо*-C_3H_7COOH, циклогексанкарбоновую и гидратроповую к-ты. Приведены ИК-спектры IV—IX, димеров VII—IX, АД VII—IX с XII и УФ-спектры VII—IX. С. Кустова

21374. О диазоциклогексане и его применении для синтеза спирановых соединений. Хейнс, Хейнс (Über das Diazocyclohexan und dessen Anwendung zur Synthese von spiro-Verbindungen. Heyns Kurt, Heins Arnold), Liebigs Ann. Chem., 1957, 604, № 1-3, 133—150 (нем.)

Диазоциклогексан (I) получен: 1) дегидрированием с помощью Ag_2O гидразона циклогексанона (II) и 2) щел. расщеплением N-нитрозо-N-циклогексилуретана (III) ($n^{20}D$ 1,4721), N-нитрозо-N-циклогексилмочевины (IV), т. пл. 116° (разл.; из бзл.-петр. эф.), N-нитрозо-N-циклогексилацетамида (V), т. пл. 40,5—41° (разл.; из петр. эф. при —20°) и N-нитрозо-N-циклогексил-*n*-тозиламида (VI), т. пл. 46—47° (разл.; из петр. эф. при —20°). Образование I в первом способе доказано выделением циклогексилового эфира 3,5-динитробензойной к-ты, т. пл. 111—112° (из водн. CH_3OH) при добавлении этой к-ты к реакционной смеси. Замена Ag_2O на HgO приводит к циклогексилиденазину (VII), т. пл. 33—34° (из петр. эф.). I получен только в р-рах, так как он легко разлагается, особенно в присутствии Ag, давая VII (в ксилольных р-рах) или смесь VII и циклогексена (VIII) (в CH_3OH и CH_3OH-эф.). Константа разложения I при 20° $67,3 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$ (для диазо-*н*-бутана $2,3 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$). III—VI получены из соответствующих N-циклогексилацил амидов при действии на них окислов азота (из HNO_3 и $NaNO_2$) при —5—0° в эфирном р-ре в присутствии $MgSO_4$ (выходы III 94%, IV 28%, V 12%, VI 10%) или в смеси 90% (по объему) CH_3COOH и 10% $(CH_3CO)_2O$ (выходы IV 4%, V 1,5%, VI 67%). При нитрозировании р-ром N_2O_4 в CCl_4 в присутствии CH_3COONa и CH_3COOH получены IV, V и VI с выходами 15%, 15% и 34% соответственно. Получить V и VI действием NOCl на ациламиды не удалось. Увеличение реакционоспособности и легкость разложения вторичных нитрозоалкилациламиды-

дов (НА) и диазоалканов по сравнению с первичными авторы объясняют более сильным + J-эффектом вторичной алкильной группы. Этим же объясняется увеличение волнового числа полосы C=O-группы в ИК-спектрах НА по сравнению с алкилациламидами. Р-ция I с циклогексаноном (IX) приводит к 2-спиро-[6, 5]-додеканон- 1 -(2-пентаметиленциклогептанону-1) (X), наряду с образованием **VIII**, циклогексилметилового эфира (XI) и циклогексанола (XII). Смесь 20 *г* BaO, 28 *г* гидразингидрата и 49 *г* **IX** в 39 *мл* абс. спирта нагревают 5 час. при 100°, выход **II** 77,3%, т. кип. 81.5—84°/6 *мм*. К охлажд. до —15° р-ру 0,2 *г* **II** в 20 *мл* ксилола добавляют безводный $MgSO_4$ и Ag_2O (оба с 20%-ным избытком) и перемешивают 20 мин., выход **I** 27—28%. К р-ру 0,2—0,4 *г* НА в ксилоле при т-ре от —14 до —18° прибавляют р-р C_2H_5ONa в спирте, выход **I** 32—37% из **III**, 28—31% из **IV**, 41—53% из **V**, 42—94% из **VI**. К метанольно-эфирному р-ру 31,9 *г* **III** и 18 *г* **IX** прибавляют спирт. р-р C_2H_5ONa, оставляют стоять на 12 час. при —14°, затем т-ру повышают до 20°, из смеси выделяют **VIII** (выход 13,5%), **XI** (выход 14,1%), **XII** (выход 15,1%) и **X**, выход 9,1%, т. кип. 129—131°/12 *мм*; семикарбазон, т. пл. 209,5—210,5 (из CH_3OH). При проведении р-ции в CH_3OH под действием Na_2CO_3 образуются **VIII** (выход 14,4%), **XI** (выход 13,8%) и **X**, выход 4,8%. Приведены ИК-спектры N-*н*-бутилацетамида, N-метилацетамида, N-*н*-бутилпропионамида, N-нитрозо-N-*н*-бутилацетамида, N-нитрозо-N-метилацетамида и N-нитрозо-N-*н*-бутилпропионамида.

Н. Куплетская

21375. Изучение алициклических соединений. XII. Синтез 2,3,6,7-дибензтропона из алициклического соединения. Амиэл, Гинзбург (Alicyclic studies. XII. An alicyclic synthesis of 2 : 3, 6 : 7-dibenzotropone. Amiel Yaacov, Ginsburg David), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 19—21 (англ.)

Циклизацией *транс*-2-бензилциклогексилуксусной к-ты (I) приготовлен *транс*-2,3-бенз-5,6-циклогексаноциклогептанон (II), восстановленный затем в *транс*-2,3-бенз-5,6-циклогексаноциклогептанол (**III**). При дегидратации III получен 2,3,12,13,14,15-гексагидро-2,3,6,7-дибензациклогептадиен-2,4 (**IV**), который дегидрирован в 2,3,6,7-дибензциклогептатриен-2,4,6 (**V**), при окислении SeO_2 давший 2,3, 6,7-дибензтропон (**VI**). Из 1-бензоилциклогексена описанным методом (РЖХим, 1955, 26129) получают 2-бензоилциклогексилмалоновую к-ту, т. пл. 190—191° (из CCl_4), декарбоксилирование которой приводит к смеси 2-бензоилциклогексилуксусной к-ты (VII) и ее бензилового эфира, при омылении давшей чистую **VII**, выход 50%, т. пл. 103—104°. При восстановлении 16 *г* **VII** по Хуан — Минлону с использованием 12,4 *г* KOH, 7,6 *мл* 100%-ного NH_2NH_2 и 90 *мл* диэтиленгликоля получают **I**, выход 15,1 *г*, т. кип. 158—163°/0,5 *мм*, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). Смесь 17,8 *г* **I**, 45 *мл* $SOCl_2$ и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа, отгоняют C_6H_6 и избыток $SOCl_2$, к остатку прибавляют 100 *мл* CS_2 и 11,4 *г* безводн. $AlCl_3$, кипятят 2 часа и получают **II**, выход 83%, т. кип. 142—146°/0,5 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 235,5—236,5° (из сп.-этилацетата); оксим., т. пл. 143,5—144,5° (из CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 205° (из сп.). Смесь 4 *г* **I** и 80 *г* полифосфорной к-ты перемешивают 2 часа при 100° и получают **II** с колич. выходом. Восстановление **II** $NaBH_4$ приводит к **III**, выход колич., т. пл. 128—129° (из петр. эф.). Смесь 8,24 *г* **III**, 125 *мл* толуола и 0,5 *г* моногидрата β-нафталинсульфокислоты кипятят 1 час и получают **IV**, т. кип. 106—108°/0,2 *мм*, т. пл. 37—38° (из CH_3OH). Смесь 1,5 *г* **IV** и 1,5 *г* 30%-ного Pd/C нагревают в атмосфере N_2 5 час. при 300—320° и получают **V**, выход 1,3 *г*, т. пл. 130—131°. Смесь 0,5 *г* **V**, 10 *мл* сухого диоксана и SeO_2 нагревают 6 час. при 160° в запаянной ампуле и получают **VI**, выход высокий, т. пл. 89° (из CH_3OH). При попытке получения **VI** из **V** кипячением с р-ром $Na_2Cr_2O_7$ в лед. CH_3COOH или с р-ром H_2SeO_3 в диоксане образовывался антрахинон. Приведены ИК-спектры **II** и **VII** и УФ-спектры **II**, **IV**, **V**, ДНФГ **II** и СК **II**. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 17843.

В. Андреев

21376. Окисление циклооктатетраена тетраацетатом свинца и влияние на окисление трехфтористого бора. Финкельштейн (Notiz über die Oxydation von Cyclooctatetraen mit Bleitetraacetat und ihre Beeinflussung durch Borfluorid. Finkelstein Manuel), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 2097—2100 (нем.)

Изучено окисление циклооктатетраена (I) $(CH_3COO)_4Pb$ в различных р-рителях, а также влияние, оказываемое на скорость и направление этой р-ции присутствием BF_3. Окисление **I** в лед. CH_3COOH, а также в 90%-ной и 70%-ной CH_3COOH при 60—70° приводит к диацетату бицикло-[0,2,4]-октадиен-2,4-диола-7,8 (**II**), выход 38%, т. кип. 83—87°/0,2 *мм*, т. пл. 61—62° (из 70%-ной CH_3COOH). При окислении **I** в C_6H_6 (8-часовое кипячение) также образуется **II** с выходом 32%. Окисление **I** в абс. CH_3OH при 55—60° приводит к диметилацеталю формилциклогептатриена (**III**), выход 30%, т. кип. 58—61°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4990; при этом наряду с **III** образуются вышекипящие продукты, строение которых не установлено. При гидрировании **III** превращается в диметилацеталь формилциклогептана (**IV**); семикарбазон (СК), т. пл. 152—153°. Окисление **I** в лед. CH_3COOH в присутствии BF_3 протекает экзотермично (применялось охлаждение до 30—35°), и главным продуктом р-ции является диацетат формилциклогептатриена (**V**), выход 11,1 *г* (из 30 *г* **I**), т. кип. 73—76°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4982; аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 246—247° (разл.; из хлф.). При гидрировании **V** над Pt (из PtO_2) в лед. CH_3COOH образуется диацетат формилциклогептана (**VI**) (выход 67%, т. кип. 81—83°/0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4621), который после взаимодействия с метанольным р-ром KOH дает с семикарбазидом СК **IV**. Восстановление **VI** $LiAlH_4$ приводит к циклогептилкарбинолу (**VII**) (выход 69%, т. кип. 55—56°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4771; фенилуретан, т. пл. 69—70°), который получен также гидролизом **IV** (2-часовое кипячение со смесью лед. CH_3COOH и H_2SO_4) с последующим восстановлением образовавшегося формилциклогептана $LiAlH_4$ в **VII**.

Л. Хейфиц

21377. Исследования в ряду бицикло-[2,2,1]-гептана. IV. Бисдекарбоксилирование некоторых алициклических дикарбоновых кислот при бромировании. Уинстон, Янгблад, Уайлдер (Studies in the bicyclo [2,2,1] heptane series. IV. Brominative bisdecarboxylation of some alicyclic dicarboxylic acids. Winston Anthony, Youngblood George T., Wilder Pelham, Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 876—878 (англ.)

Бромирование Ag-солей *эндо-цис*-бицикло-[2,2,1]-гептандикарбоновой-2,3 к-ты (I — к-та), бицикло-[3,3,0]-октандикарбоновой-2,4 к-ты (II — к-та) и *цис*-циклогександикарбоновой-1,2 к-ты (III — к-та) сопровождается бисдекарбоксилированием и приводит к соответствующим дибромидам, содержащим незначительное кол-во примесей лактонного характера; *эндо-цис*-бицикло-[2,2,1]-гептанон-7-дикарбоновая-2,3 к-та не вступает в эту р-цию. К 29,4 *г* **I** в 21,6 *мл* 28%-ного водн. р-ра NH_3 добавляют 54,4 *г* $AgNO_3$ в 150 *мл* воды, получают Ag-соль **I**, выход 91%; 65,0 *г* этой соли бромируют 17 *мл* Br_2 в 200 *мл* CCl_4 2 часа при 15°; после прекращения выделения CO_2 смесь кипятят 4 часа и получают соответствующий дибромид (**IV**), выход 27%, т. кип. 78—94°, $n^{20}D$ 1,5604. Аналогично получают дибромид из **II** (выход 32%, т. кип. 91°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5561) и дибромид из **III**, выход 33%, т. кип. 88—90°/

/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5465. Восстановлением 3 *г* **IV** с 9 *г* Na в 120 *мл* абс. спирта и последующим гидрированием над Pt (из PtO_2) получают норборнан, выход 300 *мг*, т. пл. 83—85°. Сообщ. III см. РЖХим, 1957, 57179. В. Бархаш

21378. **Реакция Дильса — Альдера. II. Реакция β-нафтола и малеинового ангидрида; выделение изомерного аддукта.** Т а к е д а, **Н а г а к у р а, К и т а х о н о к и. III. Реакция гидрохинона и малеинового ангидрида.** Т а к е д а, **К и т а х о н о к и, И г а р а с и** (Diels — Alder reaction. II. Reaction of β-naphthol and maleic anhydride, isolation of another isomeric adduct. T a k e d a K e n i c h i, N a g a k u r a S a b u r o, K i t a h o n o k i K e i z o. III. The reactionoof hydroquinone and maleic anhydride. T a k e d a K e n i c h i, K i t a h o n o k i K e i z o, I g a r a s h i K i k u o), Pharm. Bull. (Japan), 1953, **1**, 135—138; 1956, **4**, 12—15 (англ.)

II. Эквимолярную смесь β-нафтола и малеинового ангидрида (I) нагревают при 200—240° 0,5 часа, прибавляют $CH_3COOC_2H_5$ (**II**), получают в-во, т. пл. 155—187°. Перекристаллизация из **II** приводит к в-ву (**III**), т. пл. 194—195°. Фильтрат упаривают, охлаждают, получают небольшое кол-во соединения $C_{14}H_{10}O_4$ (**IV**), т. пл. 193—194°. Т-ра плавления смешанной пробы **III** и **IV** 154—162°. Диметиловый эфир **IV**, т. пл. 112—113,5° (из CH_3OH); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 185—186 (из CH_3OH). Восстановление **IV** по Клемменсену, последующая дегидратация в $(CH_3CO)_2O$ приводит к соответствующему дезоксисоединению, т. пл. 207—208° (из II). Дипольные моменты **III** и **IV** 2,86 и 6,54 *D* соответственно.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3103. W. T. S.

III. 10 *г* *n*-$C_6H_4(OH)_2$ конденсируют с 20 *г* **I**, нагревают 1,5 часа при 200—220° (т-ра бани) в атмосфере CO_2 и осаждают аддукт (**V**) 100 *мл* эфира, выход 1,9 *г*, т. пл. 251—253° (разл.; из абс. ацетона). **V** дает отрицательную р-цию с $FeCl_3$ и $C(NO_2)_4$ и не гидрируется над Pd/C. **V** приписывается строение ангидрида 2,5-диоксобицикло-[2,2,2]-октандикарбоновой-7,8 к-ты. 0,05 *г* V нагревают с 5 *мл* воды, получают к-ту, т. пл. 248—253° (разл.); диметиловый эфир, т. пл. 181—182,5° (из CH_3OH). Структура **V** родственна структуре аддукта (**VI**) (из I и циклогексадиена-1,3) (Diels и др., Liebigs Ann. Chem., 1930, **478**, 137—154), который имеет те же максимумы ИК-спектра, что и **V**; **V** и **VI** дают родственные бистиокетали (**VII**). 4 *г* **V** в 12 *мл* $(HSCH_2)_2$ и 5 *мл* 45%-ного BF_3 в эфире оставляют на 2 дня при ~ 20°, получают **VII**, выход 2,5 *г*, т. пл. 235—237° (из ацетона). Десульфирование **VII** скелетным Ni не дает ожидаемого ангидрида, того же, что и при гидрировании VI (см. ссылку выше). 1,5 *г* **VII** в 100 *мл* диоксана кипятят 8 час. с 15 *г* скелетного Ni, получают 3,6-эндоэтиленгексагидрофталид (**VIII**), т. пл. 147° (из эф.-петр. эф.). ИК-спектр имеет максимум, характерный для лактона, но не ангидрида. Подобное взаимодействие VI со скелетным Ni также дает **VIII**, идентифицированный т-рой плавления и ИК-спектром. Скелетный Ni частично восстанавливает ангидрид к-ты в лактон и двойную связь также. Следовательно, производные бензола вступают в р-цию Дильса — Альдера как обычные соединения с сопряженными двойными связями. Приведены УФ-спектр **V** и ИК-спектр **V**—**VIII**. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 45868.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 5, 3475. H. S. French

21379. **Получение и термические перегруппировки некоторых производных дициклопентадиена.** Р о з е н б л ю м (Preparation and thermal rearrangement of several dicyclopentadiene derivatives. R o s e n b l u m M y r o n), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3179—3181 (англ.)

Окислением дициклопентадиена (1,4 моля), кипячением 3 часа с SeO_2 (0,6 моля) в водн. диоксане получен дициклопентадиенол-1 (**I**) (выход 57%, т. кип. 106°/7 *мм*, 90°/5 *мм*, 84°/3 *мм*) и небольшое кол-во дициклопентадиенона-1 (**II**). **II** [т. кип. 82—87°/4 *мм*, т. пл. 59—59,5° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 203,5—204° (из сп.)] образуется из **I** с выходом 79% при окислении **I** по Оппенауэру (0,36 моля **I**, 0,45 моля *n*-хинона и 0,36 моля (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ в C_6H_6, 6 час. при 50°). Ацетилированием **I** с помощью $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N получен 1-ацетоксидициклопентадиен (**III**), выход 87%, т. кип. 118,5—120,5°/ /14,5 *мм*. При парофазном пиролизе **III** (440—475° в токе N_2 при 5—7 *мм*) образуется смесь, состоящая, по-видимому, из 1-ацетоксициклопентадиена-2,4, 1-ацетоксициклопентадиена-1,3, 1-ацетоксициклопентадиена-1,4 и циклопентадиена (**IV**), из которой при нагревании (150°, 3 часа) и повторном пиролизе (255°, 15 мин.) получен с небольшим выходом азулен, т. пл. 92—95° (возг.), очищ. хроматографированием на Al_2O_3 и идентифицированный по УФ-спектру. **I** при парофазном пиролизе (450° при 5—7 *мм* в токе N_2) претерпевает превращение, обратное р-ции Дильса — Альдера, и количественно превращается в **IV** и циклопентен-2-он (**V**). **IV** и **V** (выход 42%) образуются также при перегонке **I** при атмосферном давлении. **II** при действии CH_3MgJ превращается в 1-метилдициклопентадиенол-1, выход 70%, т. пл. 49—49,5° (из петр. эф.). Аналогично из **II** и C_6H_5MgBr получен 1-фенилдициклопентадиенол-1, выход 33%, т. пл. 65,5—66,5° (из петр. эф.). В. Дашунин

21380. **Алкилирование дифенилметана галоидалкилами в присутствии амида натрия. Замещение или β-элиминирование. Относительная кислотность дифенилметана и аммиака.** **Х а у с е р, Х а м р и к** (Alkylation of diphenylmethane with alkyl halides by sodium amide. Substitution versus β-elimination. Relative acidities of diphenylmethane and ammonia. H a u s e r C h a r l e s R., H a m r i c k P h i l l i p J., J r), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3142—3145 (англ.)

Дифенилметан (**I**) при действии $NaNH_2$ в жидком NH_3 образует дифенилметилнатрий (**II**), который алкилируется $C_6H_5CH_2Cl$, $(C_6H_5)_2CHCl$, $C_6H_5CH(Cl)CH_3$, $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCl$, $(C_2H_5)_2CHCH_2Br$ и *н*-$C_8H_{17}Br$, причем с высоким выходом образуются соответствующие углеводороды с бензгидрильной группой. В то же время $C_6H_5CH_2CH_2Br$ подвергается главным образом β-элиминированию в присутствии C_2H_5ONa (Hughes E. D. и др., J. Chem. Soc., 1940, 899), хотя последний является менее сильным основанием, чем **II**. Преобладание р-ции **II** по α-атому С над β-элиминированием, а также высокую скорость происходящего замещения авторы объясняют взаимной активацией обеих компонент р-ции через координацию Na с галогеном, ведущую к низкой энергии переходного состояния. $(CH_3)_3CCl$ вообще не реагирует с **II** и не подвергается аммонолизу с NH_3 в заметных кол-вах. $(C_6H_5)_2CHK$, подобно C_2H_5OK (по отношению к C_2H_5ONa), более эффективен в р-циях β-элиминирования, чем **II**. Высокие выходы в р-ции **II** с галоидалкилами указывают на то, что в ур-нии $(C_6H_5)_2CH_2 + NH_2^- \xrightleftharpoons{\text{жид. } NH} (C_6H_5)_2CH^- + NH_3$ равновесие сдвинуто вправо, иначе амидный ион должен был бы реагировать с галоидом. При действии 1 моля $C_6H_5CH_2Cl$ на смесь 1 моля **II** и 1 моля $NaNH_2$ образуется только 35% 1,1,2-трифенилэтилена и 62% стильбена (**III**); это исключает предположение о том, что в смеси может присутствовать значительная конц-ия NH_2^- и что $(C_6H_5)_2CH$ реагирует с галогенпроизводным быстрее, чем NH_2^-. Отсюда следует, что **I** значительно более сильная к-та, чем NH_3; и это не противоречит тому,

что pK для I и NH_3 35 и 33 соответственно, так как для первого это значение найдено при $\sim 20°$ в эфире, для второго при $-55°$ в жидком NH_3. В то же время $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH_2$ более слабая к-та, чем NH_3, так как при р-ции $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH_2$ и $C_6H_5CH_2Cl$ с Na в жидком NH_3 94% $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CH_2$ возвращается обратно, а III образуется с выходом 89%. К суспензии 0,1 моля $NaNH_2$ в 200 *мл* безводн. жидкого NH_3 при перемешивании прибавляют р-р 0,1 моля I в 100 *мл* сухого эфира, через 10 мин. быстро прибавляют р-р 0,1 моля соответствующего алкилгалоида в 100 *мл* сухого эфира, после исчезновения красной окраски II удаляют NH_3, добавляют 100 *мл* эфира, охлаждают смесь, добавляют 100 *мл* воды, водн. слой экстрагируют эфиром и получают (перечислены исходный алкилгалоид, полученное в-во, его выход в %, т. пл. в °С, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): $C_6H_5CH_2Cl$, $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$, 99, 55—56, —,—; $(C_6H_5)_2CHCl$, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$, 96, 214—215, —, —; $C_6H_5CH(Cl)CH_3$, $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)CH_3$, 97, 68—71, —, —; $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2C_6H_5$, 88, 47 (из сп.), —, —; $(CH_3)_2CHCl$, $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)_2$, 86, —, 126—127/5, 1,5551; $(C_2H_5)_2CHCH_2Br$, $(C_6H_5)_2CHCH_2CH(C_2H_5)_2$, 94, —, 157—158/5, 1,5415; *н*-$C_8H_{17}Br$, $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_7CH_3$, 99, —, 173—174/0,75, 1,5310. К р-ру 0,1 моля II в 250 *мл* NH_3 и 100 *мл* эфира прибавляют р-р 0,1 моля *трет*-C_4H_9Cl в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа (в холодильнике сухой CO_2 + ацетон), добавляют еще 0,1 моля *трет*-C_4H_9Cl в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа, добавляют 0,1 моля $(C_6H_5)_2CHCl$ в 100 *мл* эфира, получают 12,5 *г* *трет*-C_4H_9Cl и $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$, выход 94%. К р-ру 0,1 моля KNH_2 в 200 *мл* NH_3 прибавляют р-р 0,1 моля I в 100 *мл* эфира, через 10 мин. добавляют р-р 0,1 моля $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ в 100 *мл* эфира, через 7 мин. удаляют NH_3 и получают стирол, выход 18%, 3,85 *г* I и $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2C_6H_5$, выход 70%. К суспензии 0,11 моля $NaNH_2$ в 200 *мл* NH_3 прибавляют р-р 0,055 моля I в 100 *мл* эфира, через 10 мин. быстро прибавляют р-р 0,055 моля $C_6H_5CH_2Cl$ в 50 *мл* эфира, удаляют NH_3 и получают III, выход 62%, и $(C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$, выход 35%. Г. Швехгеймер

21381. Получение 2-хлор-1,1,1,-трифенилэтана и его перегруппировка при реакции с натрием. Гровенстейн (Preparation of 2-chloro-1,1,1-triphenylethane and rearrangement in its reaction with sodium. Grovenstein Erling, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4985—4990 (англ.)

Доказано, что в-во, синтезированное ранее (Cone L. H., Robinson C. S., Ber., 1907, 40, 2160) и описанное как $(C_6H_5)_3CCH_2Cl$ (I), в действительности является $(C_6H_5)_2C{=}CClC_6H_5$ (II). Взаимодействие II с Na в жидком NH_3 (Wooster C. B., Mitchell N. W., J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 1042) протекает, следовательно, по схеме: II $\rightarrow (C_6H_5)_2C{=}CHC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CNaCH_2C_6H_5 \xrightarrow{NH_4Cl} (C_6H_5)_2CHCH_2C_6H_5$ (III). При действии Na в кипящем диоксане на I и последующей обработке CO_2 выделены $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)_2COOH$ (IV) и III; если же на Na-органич. соединение действовать *трет*-$C_5H_{11}OH$ (V), то основным продуктом р-ции является III. При р-ции I с Na в смеси диоксан-V образуется преимущественно $(C_6H_5)_3CCH_3$ (VI). В последнем случае, вероятно, промежуточный анион $(C_6H_5)_3C\bar{C}H_2$ (VII) присоединяет протон, превращаясь в VI. В отсутствие V происходит предварительная перегруппировка VII в $(C_6H_5)_2\bar{C}CH_2C_6H_5$. Полученные результаты не исключают, однако, возможности образования радикала $(C_6H_5)_3C\dot{C}H_2$ (VIII), последний может перегруппировываться в двух направлениях: $(C_6H_5)_3C\bar{C}H_2\overset{+}{Na} \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{Na^{\cdot}}}$ VIII $\rightarrow (C_6H_5)_2\dot{C}CH_2C_6H_5 \xrightarrow{Na^{\cdot}} [(C_6H_5)_2\ddot{C}CH_2C_6H_5]^-Na^+$. Встряхивают 0,0179 моля $(C_6H_5)_3CCl$, 0,097 *г-атома* Na, 50 *мл* эфира и 50 *мл* C_6H_6, профильтрованный р-р приливают к 0,79 моля CH_2Cl_2; выделяют I, выход 40%, т. пл. 101—101,8° (из сп.). 0,0195 моля $(C_6H_5)_2C{=}CHC_6H_5$ (IX) и 0,033 моля PCl_5 нагревают 2 часа при т-ре бани 190—200°; выход II 67%, т. пл. 117,8—119,3° (из сп.). В таких же условиях нагревают 0,00935 моля I с 0,021 моля PCl_5; получают 4,1 *г* смеси с т. пл. 80—113°, содержащей (по данным УФ-спектроскопии) 60% II. С PCl_3 I не реагирует. К 200 *мл* кипящего диоксана и 0,114 *г-атома* Na прибавляют за 30 мин. 0,0343 моля I, кипятят 30 мин. и по охлаждении выливают на твердую CO_2; получают IV с выходом 43% и 4,6 *г* углеводорода, из которого хроматографией на Al_2O_3 выделяют III. К 3,12 *г* Na в 200 *мл* кипящего диоксана прибавляют 10 *г* I, кипятят 30 мин., медленно приливают 50 *мл* V, кипятят 30 мин. и приливают 50 *мл* спирта; перегонкой выделяют 8,1 *г* смеси, содержащей (по данным ИК-спектрометрии) 81% III и 19% VI. При 1-часовом кипячении с диоксаном I не изменяется. 10 *г* I, 5,29 *г* Na, 110 *мл* диоксана и 140 *мл* V кипятят 1 час; получают 100%-ный выход VI, содержащего $\sim$ 6% III. Прибавляют 0,0686 моля IX к 0,228 *г-атома* Na в 250 *мл* кипящего диоксана, кипятят 30 мин. и выливают на CO_2; выделяют 2,5 *г* углеводорода, являющегося, в основном, IX, и 24 *г* к-ты, из которой кристаллизацией из 65%-ной CH_3COOH и перегонкой в вакууме получают в-во с т. пл. 112—114°, вероятно, трифенилянтарный ангидрид (X). При повторении этого опыта, но с добавлением к концу р-ции 50 *мл* V, выделяют 17,3 *г* III. Приведены кривые УФ-спектров I, II, III, VI, IX и X и УФ-спектр IV. П. Аронович

21382. Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. V. Хлорарилирование дивинила. Синтез α-арилбутадиенов. Домбровский А. В., Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2000—2004

Изучена р-ция дивинила с ArN_2Cl в присутствии хлорной меди. Получено 12 соединений типа $ArCH_2CH{=}CHCH_2Cl$, где Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$ (I), *м*-$CH_3C_6H_4$ (II), *o*-$CH_3C_6H_4$ (III), *n*-$CH_3OC_6H_4$ (IV), *n*-ClC_6H_4 (V), 2,4-$Cl_2C_6H_3$ (VI), *n*-BrC_6H_4 (VII), 2,4-$Br_2C_6H_3$ (VIII), *n*-JC_6H_4 (IX), *n*-$O_2NC_6H_4$ (X), *м*-$O_2NC_6H_4$ (XI), *o*-$O_2NC_6H_4$ (XII). Строение I — XII доказано окислением, выделены $ArCH_2COOH$ и $CH_2ClCOOH$. Перечисляются 4-хлор-1-арилбутен, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. $ArCH_2COOH$ в °С (из воды): I, 52, 112—114/6, 1,5349, 1,0227, 93; II, 50, 107—109/3, 1,5354, 1,0320, 60; III, 52,5, 94—95/2, 1,5400, 1,0434, 88; IV, 40,6, 124—126/2, 1,5450, 1,0932, 86; V, 67, 125—126/2, 1,5518, 1,1670, 115; VI, 64, 145—148/4, 1,5677, 1,2972, 137,5 (из бзл.); VII, 60, 117—118/2, 1,5728, 1,4218, 113; VIII, 62, 155—158/2, 1,6051, 1,7095, 114; IX, 30, 137—140/2, 1,6082, 1,5790, 134; X, 75, 145—146/2, 1,5740, 1,2243, 150; XI, 57, 174—175/7, 1,5680, 1,2188, 117; XII, 66, 155—156/3, 1,5692, 1,2226, 137 (из сп.). Получение I — VI, VIII и IX проводили по описанной методике (РЖХим, 1957, 54326) в присутствии $Ca(OH)_2$. При получении VII вместо $Ca(OH)_2$ вводили CH_3COONa, доводя pH среды до 4,5—5,5. При получении IX образуется также *n*-дийодбензол, выход 20%, т. пл. 127° (из CH_3OH). Синтез X — XII вели по обычной методике, но без добавок щел. характера; р-ция хорошо шла при 0—8° в солянокислой среде (pH 1). Нагреванием I — VII и IX с KOH в диоксане по описанной методике (РЖХим, 1958, 7890) получены соответствующие α-арилбутадиены (Ia — VIIa, IXa). α-Нитрофенилбутадиены (Xa — XIIa) синтезированы из X—XII нагреванием с KOH в метаноле по известной методике (Coyner E. C., Ropp G. A., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2283). Аддукты Ia — VIIa, IXa — XIIa с малеиновым ангидридом получали нагреванием эквимолекулярных кол-в реагентов в C_6H_6. Осадок перекристаллизовывали из лигроина или этилацетата. Перечисляются α-арилбутадиен, выход в %, т. кип.

в °C/*мм*, т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. аддукта с малеиновым ангидридом: **Ia**, 91, 90—91/9, 26, 1,5970, 0,9079, 117; **IIa**, 92, 85—87/7, —, 1,5995, 0,9212, 77—78; **IIIa**, 96, 86/8, —, 1,6001, 0,9256, 92—93; **IVa**, 78, 115—120/6, 45, —, —, 141—142; **Va**, 84, 104/9, 18, 1,6230, 1,0728, 107; **VIa**, 90, —, 54, —, —, 134; **VIIa**, 82, 110/3, 29, —, 139; **IXa**, 88, —, 60, —, —, 160; **Xa**, 97, —, 79, —, —, 168; **XIa**, 80, —, 53, —, —, —, 159; **XIIa**, 98, —, 68, —, —, 151,5. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 7891. Л. Иванова

21383. **Бензилирование ацетилена. 1. Образование 3,4-дифенилбутина-1 и 3,4-дифенилбутадиена-1,2.** Андо, Токура (Benzylation of acetylene. 1. Formation of 3,4-diphenyl-1-butyne and 3,4-diphenyl-1,2-butadiene. Ando Teisuke, Tokura Niichiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 259—263 (англ.)

При действии $C_6H_5CH_2Cl$ (**I**) на $CH{\equiv}CLi$ или $CH{\equiv}CNa$ вместо ожидаемого бензилацетилена получены 3,4-дифенилбутин-1 (**II**) и 3,4-дифенилбутадиен-1,2 (**III**). Последний образуется в результате изомеризации **II** в жидком NH_3 при ~ 20°. 0,25 *г-атома* Li растворяют в 400 *мл* жидкого NH_3, пропускают в р-р при т-ре от —45 до —55° очищ. $CH{\equiv}CH$ до исчезновения синей окраски и прибавляют за 25 мин. 0,25 моля **I**. Затем перемешивают еще 2,5 часа, оставляют в ледяной бане на ~ 18 час., после испарения NH_3 приливают 100 *мл* воды, прибавляют 4 н. HCl и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку фильтруют, прибавляют немного гидрохинона, разгоняют в токе N_2 и получают **III**, выход 12,2%, т. кип. 135—143°/2 *мм*, полимеризуется при перегонке, и **II**, выход 34,6%, т. кип. 185—190°/2 *мм*. При проведении той же р-ции с $CH{\equiv}CNa$ в зависимости от соотношения компонентов выход **II** составляет 10,3—17,8%, выход **III** 0—5,2%. Для очистки 5,5 *г* **II** растворяют в 20 *мл* спирта, прибавляют р-р 10 *г* $AgNO_3$ в 20 *мл* воды и 40 *мл* спирта, нагревают 40 мин. на водяной бане, оставляют на ~18 час., выделившийся осадок промывают водой и спиртом, суспендируют в 10%-ном р-ре KCN и кипятят 10 час. Охлажд. смесь извлекают эфиром и из вытяжки разгонкой выделяют 4,5 *г* **II**, т. кип. 190—192°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,6040, d_{25}^{25} 1,0646. Для доказательства строения 2 *г* **II** гидрируют в 100 *мл* CH_3OH над 0,3 *г* Pd/C при ~ 20° и обычном давлении и получают 3,4-дифенилбутан (**IV**), выход 1,7 *г*, т. кип. 153°/11,5 *мм*, $n^{17}D$ 1,5882. **III** для доказательства строения синтезирован встречным путем: р-р 17,4 *г* 3,4-дифенилбутанона-2 в 35 *мл* петр. эфира прибавлен по каплям к 25 *г* PCl_5, смешанного с 35 *мл* петр. эфира и после нагревания (60°, 30 час.) смесь вылита в ледяную воду и извлечена эфиром; при разгонке вытяжки получено 10,3 *г* маслянистой жидкости с т. кип. 156—158°/5 *мм*, которая после нагревания с 10%-ным спирт. KOH (15 час.) превратилась в **III** (выход 1 *г*), идентифицированный по его ИК-спектру. Окисление 2 *г* **III** в 100 *мл* этилацетата озоном при —45° (1 час), разложение остатка водой и 10%-ным NaOH после удаления р-рителя и последующее окисление 10 *мл* 20%-ной H_2O_2 приводит к дезоксибензоину, выход 64%, т. пл. 55—56° (из петр. эф.). Р-р 5 *г* **II** в 100 *мл* 99%-ного спирта прибавляют к 10 *г* KOH в 10 *мл* воды, кипятят 6 час., удаляют спирт в вакууме, остаток извлекают эфиром; при разгонке вытяжки получают 1 *г* **III**. 5 *г* **II** растворяют в 100 *мл* жидкого NH_3, оставляют на 12 час. в автоклаве, удаляют NH_3 и извлекают эфиром **III**, выход 12%. Приведены кривые ИК-спектров **II**, **III** и **IV**. Г. Браз

21384. **Простой способ превращения галоидарилов в соответствующие фенолы.** **Хоторн** (Simple procedure for the conversion of aryl halides to the corresponding phenols. Hawthorne M. Frederick), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 1001 (англ.)

Разработан метод получения фенола (**I**), α-нафтола (**II**) и *п*-крезола (**III**) обработкой $B(OCH_3)_3$ соответствующих арилмагний галогенидов и последующим окислением арилборных к-т H_2O_2. К 0,33 моля $B(OCH_3)_3$ в 400 *мл* сухого эфира (N_2) приливали за 1 час при —80° 200 *мл* 1,5 М р-ра C_6H_5MgBr. Смесь нагревали до 20° и обрабатывали 200 *мл* 10%-ной HCl. Эфирный слой обрабатывали 200 *мл* 10%-ной H_2O_2 и размешивали 15 мин. Из эфирного слоя извлекали **I** 10%-ным NaOH. Подкислением получали **I**, выход 78%, т. пл. 40—41°. Аналогично получали **II** и **III** с выходами соответственно 75 и 60%. В. Антонов

21385. **Ионообменные смолы как катализаторы в реакции алкилирования фенолов.** Лёв, Массенгейл (Cation exchange resins as catalysts in the alkylation of phenols. Loev Bernard, Massengale John T.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 988—989 (англ.)

Катионообменные смолы типа сульфокислот являются превосходными катализаторами при алкилировании фенола (**I**) олефинами. В присутствии воды алкилирование (на примере диизобутилена) не протекает. C_6H_6 и ксилол в присутствии ионообменных смол не алкилируются. Продажные смолы промывают 5%-ной H_2SO_4 до тех пор, пока промывные воды перестанут давать р-цию на Na (в пламени), промывают дистил. водой до нейтр. р-ции, сушат на воздухе 24 часа и 18 час. при 100—120° в вакууме. Смесь 250 *г* **I**, 328 *г* диизобутилена и 17,5 *г* амберлита IR-112 нагревают 24 часа при 70—75°, получают 63 *г* **I** и 390 *г* *п*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенола, т. кип. 140—153°/20 *мм*, т. пл. 82—83°. Под поверхность смеси 1 моля **I** и 10 *г* амберлита IR-120 при 80° пропускают 0,92 моля изобутилена 3 часа, перемешивают 4 часа при 120°, получают 33,5 *г* **I**, 1,5 *г* смеси *о*- и *п-трет*-бутилфенола, т. кип. 220—228°, и 73,8 *г* *п-трет*-бутилфенола, т. кип. 230—234°, т. пл. 92°. Смесь 0,5 моля **I**, 0,5 моля нонена-1 и 5 *г* амберлита IR-112 перемешивают 24 часа при 100—110°, получают 7 *г* нонена-1, 10,6 *г* **I** и 75,2 *г* нонилфенола, т. кип. 297—305°, $n^{28}D$ 1,5060. Г. Швехгеймер

21386. **Конденсация простых эфиров фенолов с алифатическими альдегидами. Сообщение VI. Конденсация вератрола с хлоралем.** **Арколео, Оливерио** (Condensazione di eteri fenolici con aldeidi alifatiche. Nota VI. Condensazione del veratrolo con cloralio. Arcoleo Antonino, Oliverio Aleardo), Ann. chimica, 1957, **47**, № 4, 415—432 (итал.)

При взаимодействии вератрола (**I**) с хлоральгидратом (**II**) в присутствии конц. H_2SO_4 получаются продукты конденсации (**III**), (**IV**), (**V**), (**VI**) и (**VII**). В-во **VII** представляет собой не содержащую хлора кетокислоту с эквивалентным весом 370, дающую при окислении 2,3,6,7-тетраметоксиантрахинон (**VIII**). При действии KOH на **III** отщепляется 2 молекулы HCl и получается в-во (**IX**), окисление которого приводит к смеси 4,5,3′,4′-тетраметокси-2-бензоилбензойной к-ты (**X**), **VIII** и вератровой к-ты (**XI**). При восстановлении **III** отщепляются 6 атомов Cl и получается в-во (**XII**). Действие KOH на **IV** приводит к в-ву (**XIII**), действие KOH на **V** дает **VI**, а окисление **V** или **VI** дает **VIII**.

CH_3O OCH_3 (—X— CH_3O OCH_3)$_n$ —X— CH_3O OCH_3 CH_3O X OCH_3 / CH_3O X OCH_3

III, IV, IX, XII, XIII   V, VI

III X = $CHCCl_3$, *n* = 1; **IV** X = $CHCCl_3$, *n* = 2; **V** X = $CHCCl_3$; **VI** X = $C{=}CCl_2$; **IX** X = $C{=}CCl_2$, *n* = 1; **XII** X = $CHCH_3$, *n* = 1; **XIII** X = $C{=}CCl_2$, *n* = 2.

С конц. H_2SO_4 **V** дает зеленое окрашивание, **VI** — голубое и **VII** — красно-фиолетовое. К смеси 13,8 *г* **I**, 24,8 *г* **II** и 50 *мл* лед. CH_3COOH понемногу прибавляют при охлаждении льдом 10 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84). Через 6 час. разлагают льдом и кристаллизацией продукта

(20 *г*) из спирта выделяют **III**, т. пл. 155,5—156°, **IV**, т. пл. 196,5—197,5° и **V**, т. пл. 190°. При времени р-ции 24 часа продукт р-ции (21 *г*) обрабатывают 5%-ным NaOH для удаления **VII** и кристаллизацией остатка получают **III**, **IV** и **VI**, т. пл. 210° (разл.). Аналогично при времени р-ции 20 дней после промывки NaOH получают 19 *г* смеси **III** и **IV**. Из щел. р-ра выделяется Na-соль **VII**, подкисление которой дает **VII**, т. пл. 315° (разл. из CH_3COOH). метиловый эфир (с CH_2N_2), т. пл. 254—255° (из сп.), *п*-нитробензиловый эфир, т. пл. 219—220° (из CH_3COOH), оксим **VII**, т. пл. 280° (разл. из сп.). При 250° **VII** меняет цвет с красного на желтый. В-ва **V**, **VI** и **VII** могут быть также получены, исходя из первичного продукта конденсации **I** и **II**, дивератрилтрихлорэтана (**XIV**). К смеси 8 *г* **XIV**, 7 *г* **II** и 25 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении льдом понемногу прибавляют 50 *мл* конц. H_2SO_4. Через 6 час. разлагают льдом и получают **V**, выход 9 *г* (неочищ.). При продолжительности р-ции 24 часа получается 9 *г* неочищ. **VI**. Если р-ция идет 20 дней, получают 7,5 *г* неочищ. **VII**. 1 *г* **III** кипятят 12 час с 40 *мл* спирта и 2 *г* KOH в 1 *мл* воды, получают 0,68 *г* **IX**, т. пл. 178—178,5° (из сп.). Аналогично получают 0,62 *г* **XIII**, т. пл. 196—196,5° (из сп.). и 0,68 *г* **VI**. К кипящему р-ру 2 *г* **IX** в 40 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют порциями по 20 *мл* 120 *мл* р-ра $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (1 *г-атом* O в 1 *л*). Через 12 час. отгоняют 80 *мл* CH_3COOH и отфильтровывают 0,12 *г* **VIII**, т. пл. 345—346° (из CH_3COOH). Из фильтрата осаждают гидроокись хрома, подкисляют, упаривают и получают 0,14 *г* **X**, т. пл. 217—218° (из разб. сп.). Из фильтрата эфиром извлекают **XI**. Аналогично из 0,1 *г* **V** или **VI** через 6 час. получают 0,03, соответственно 0,06 *г* **VIII**, а из 0,2 *г* **VII** за 12 час. получают 0,15 *г* **VIII**. К смеси 10 *г* сплава Ренея и 4 *г* **XIV** в 100 *мл* CH_3OH прибавляют 100 *мл* 10%-ного KOH кипятят 12 час. Получают 2,48 *г* 3,4,3′,4′-тетраметоксидифенилэтана (**XV**), т. пл. 77—77,5° (из сп.). Аналогично из 1 *г* **III** получают **XII**, т. пл. 134—135° (из сп.) При восстановлении 4 *г* **XIV** Zn в CH_3COOH получают 2,8 *г* **XV**. 0,5 *г* **V** понемногу прибавляют к 5 *мл* конц. H_2SO_4. Через 6 час. получают **VI**. Аналогично из **VI** через несколько дней получают **VII**. Приведены УФ-спектры **III**, **IV**, **V** и **XIV**. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 17911.

В. Беликов

21387. Конденсация простых эфиров фенолов с алифатическими альдегидами. Сообщение VII. Конденсация метиленпирокатехина с муравьиным и уксусным альдегидами. Гарофано, Оливерио (Condensazione di eteri fenolici con aldeidi alifatiche. Nota VII. Condensazione della metilen-pirocatechina con aldeide formica ed acetica. Garofano Torquato, Oliverio Aleardo), Ann. chimica, 1957, 47, № 7—8, 896—911 (итал.)

При конденсации метиленпирокатехина (**I**) с CH_2O в присутствии H_2SO_4 получаются 4,5,4′,5′-бисметилендиоксидифенилметан (**II**) и 1,2,4,5,7,8,10,11,13,14,16,17-гекса-(4′,5′-метилендиоксибенз)-циклооктадекан (**III**). Омыление и метилирование **II** приводят к 4,5,4′,5′-тетраметоксидифенилметану (**IV**). Аналогично из **III** получают соответствующее додекаметоксипроизводное (**V**). Строение **II** подтверждено синтезом его из 4,5,4′,5′-бисметилендиоксибензофенона (**VI**), восстановление которого изопропилатом Al приводит к 4,5,4′,5′-бисметилендиоксибензгидролу (**VII**), а восстановление Na в спирте дает смесь **VII** и **II**. **VI** получается из пиперила (**VIII**) действием $NaNH_2$ или через пипериловую к-ту (**IX**) с последующим окислением CrO_3. Нитрование как **II**, так и **III** приводит к 2,2′-динитро-4,5,4′,5′-бисметилендиоксидифенилметану (**X**). УФ-спектры **I**, **II** и **III** имеют общий характер. Конденсация **I** с CH_3CHO дает 4,5,4′,5′-бисметилендиоксидифенилэтан (**XI**). Проведение р-ции в более жестких условиях приводит к 2,3,6,7-бисметилендиокси-9,10-диметилантрацену (**XII**), окисление которого хромовым ангидридом дает 2,3,6,7-бисметилендиоксиантрахинон (**XIII**). Нитрование и бромирование **XI** приводят соответственно к 2,2′-динитро (**XIV**) и 2,2′-дибром (**XV**) производным. УФ-спектр **XII** аналогичен УФ-спектру 9,10-диметилантрацена. К смеси 50 *мл* разб. H_2SO_4 (40 объемов конц. H_2SO_4 × 30 объемов воды) и 12,2 *г* **I** при т-ре < 10° за 30 мин. прибавляют 3,4 *г* 39%-ного CH_2O и через 30 мин выливают на лед. Продукт извлекают $CHCl_3$ и затем спиртом. Из спирт. р-ра выделяют **III**, выход 1,1, *г*, т. пл. > 360° (из нитробензола). Из остатка после отгонки $CHCl_3$ и **I** с паром получают 2,5 *г* **II**, т. пл. 150—151° (возгонка при 130°/0,5 *мм*). К р-ру 2 *г* **I** и 5 *мл* 40%-ного CH_2O в 15 *мл* лед. CH_3COOH понемногу прибавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, получают 1,8 *г* **III**. Кипятят несколько дней смесь 2 *г* **VIII**, 2 *г* $NaNH_2$ и 100 *мл* безводн. толуола, разлагают ледяной водой, после чего выделяют 0,4 *г* **VI**, 0,1 *г* пипрониловой к-ты (**XVI**) и **I**. При действии на **VI** $NaNH_2$ также получаются **XVI** и **I**. К 50 *г* **VIII** прибавляют кипящий р-р 20 *г* KOH в 250 *мл* *н*-бутанола, кипятят 15 мин., прибавляют эфир и извлекают щелочью **IX**, выход 22 *г*, т. пл. 138°. 20 *г* **IX** в 100 *мл* лед. CH_3COOH окисляют при кипении р-ром (80 *мл*) CrO_3 в CH_3COOH (2 *г* O в 1 *л*) и получают 10 *г* **VI**, т. пл. 140° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 275—276° (разл.; из $CHCl_3$-сп.); оксим, т. пл. 125—126° (из сп.). Смесь 3 *г* **VI**, 20 *мл* изопропилового спирта и 2,26 *г* изопропилата Al кипятят до тех пор, пока в дистиллате не перестанет обнаруживаться ацетон, выливают в разб. HCl и получают 2,6 *г* **VII**, т. пл. 92—93° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 1 *г* **VI** в 15 *мл* абс. спирта понемногу прибавляют 1,2 *г* Na, выливают в воду и кристаллизацией из спирта выделяют **II** и **VII**. 0,25 *г* **II** в 30 *мл* лед. CH_3COOH нитруют 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,41), через 8 час. получают 0,22 *г* **X**, т. пл. 217°. Аналогично из 1 *г* **III** получают 0,3 *г* **X**. 0,4 *г* **II** и 3 *г* PCl_5 медленно нагревают до 160°, оставляют при этой т-ре на 1 час, слегка откачивают, выливают в воду, через 18 час. фильтруют, суспендируют в 2 *мл* воды и в токе N_2 добавляют р-р 0,85 *г* NaOH в 2 *мл* воды. Затем добавляют 0,6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают несколько минут на водяной бане и через 6 час. отфильтровывают **IV**, выход 0,15 *г*, т. пл. 71° (из CH_3OH). Аналогично из 2 *г* **III** (нагревание до 230° и выдержка 1 час при 160—170°) получают 0,5 *г* **V**, т. пл. 232—233° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 20 *г* **I** и 20 *мл* CH_3CHO в 120 *мл* лед. CH_3COOH при 0—5° за 1 час добавляют 20 *мл* конц. H_2SO_4, через 1 час добавляют еще 10 *мл* CH_3CHO и оставляют на 36 час. при 0°, получают 8,5 *г* **XI**, т. кип. 165—170°/0,05 *мм*, т. пл. 60—61° (из CH_3OH). Если оставить реакционную смесь на 12 час. при 20°, то из 8 *г* **I** получается 0,51 *г* **XII**, т. разл. 320°. Окисление 0,5 *г* **XII** $Na_2Cr_2O_7$ в CH_3COOH (кипячение) дает 0,16 *г* **XIII**, т. разл. 320°. 0,6 *г* **XI** нитруют аналогично **II**, получают 0,6 *г* **XIV**, т. пл. 229—230° (из CH_3COOH). Бромирование 0,6 *г* **XI** в $CHCl_3$ дает 0,85 *г* **XV**, т. пл. 126—127° (из сп.).

В. Беликов

21388. Полимеризация флавонов. Часть I. Конденсация метоксибензиловых спиртов с фенолами. Браун, Каммингс, Сомерфилд (Polymerisation of flavans. Part I. The condensation of methoxybenzyl alcohols with phenols. Brown B. R., Cummings W., Somerfield G. A.), J. Chem. Soc, 1957, Aug., 3757—3761 (англ.)

С целью изучения механизма полимеризации флаванов в таннин исследована конденсация модельных соединений: 4-метоксибензилового спирта (**I**), *п*-метоксидифенилметанола (**II**) и 1-*п*-метоксифенил-3-фенилпропанола-1 (**III**) с ацетоуксусным эфиром (**IV**), фенолом (**V**) и резорцином (**VI**), а также конденсация

α-*n*-окси-(VII) и α-*n*-метоксифенилфенетилового спирта (VIII) с VI. В смесь 1 *г* I и 10 *мл* IV пропускали (15 мин., т-ра достигает 50—60°) HCl-газ. Смесь выдерживали 30 мин. при 20° и 10 мин. при 90° и кипятили 1,5 часа с р-ром 10 *г* KOH в 80 *мл* спирта. Получали 0,45 *г* 4-метоксифенетилметилкетона (IX); семикарбазон IX, т. пл. 168—169° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) IX, т. пл. 141—142° (из сп.). Аналогично из 0,5 *г* II и IV получали 0,3 *г* α-4-метоксифенилфенетилметилкетона (X), т. пл. 60—61°; ДНФГ X, т. пл. 136—137° (из CH_3OH), а из 1 *г* III и IV получали 0,15 *г* 4-*n*-метоксифенил-5-фенилгексанона-2 (XI), т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Полученные данные показывают, что I, II и III способны реагировать в виде карбониевых ионов. Конденсация I, II и III с V идет в пара-положение к оксигруппе. В р-р 1 *г* I и 1 *г* V в 10 *мл* спирта пропускали HCl-газ (10 мин.). Смесь выдерживали при 20° 7 дней и выделяли продукт конденсации, который метилировали $(CH_3)_2SO_4$ в 10%-ной водн. NaOH (100°, 30 мин.), получали 4,4′-диметоксидифенилметан, выход 0,47 *г*, т. пл. 51—52°. Аналогично из 1*г* II и V получали 4,4′-диметокситрифенилметан, выход 0,47 *г*, т. пл. 100,5—101,5° (из петр. эф.), а из 1 *г* III и V получали 1,1-ди-*n*-метоксифенил-3-фенилпропан, выход 0,89 *г*, т. пл. 43—44,5° (из петр. эф.). VIII с IV и V под влиянием HCl отщепляет воду и образует исключительно 4-метоксистильбен. Конденсация I с 1 *г* VI в условиях р-ции I и V дает 2,4,4′-триметоксидифенилметан (XI), выход (неочищ.) 0,51 *г*, т. кип. 120—130°/0,02 *мм*. Строение XI подтверждено идентичностью его ИК-спектра и ИК-спектра продукта гидрогенолиза 2,4,4′-триметоксибензофенона (XII). Аналогично из II или III и VI получены соответственно 2,4,4′-триметокситрифенилметан (XIII), т. пл. 108—109° (из петр. эф.), и 1-(2,4-диметоксифенил)-1-*n*-метоксифенил-3-фенилпропан, т. кип. 150—155°/0,01 *мм*, а из VIII и VI получали 1-(2,4-диоксифенил-1)-1-*n*-метоксифенил-2-фенилэтан, т. пл. 178—179° (из бзл.). XIII получен также из C_6H_5MgBr и XII с последующим кипячением образующегося 2,4,4′-триметокситрифенилметанола (т. пл. 109—110°) с конц. HCl-к-той. Из C_6H_5MgCl и 6,1 *г* *n*-оксибензальдегида получали VII, выход 2,2 *г*, т. пл. 157—158°; бензоат VII, т. пл. (две формы) 87—88° (из сп.) и 100—101° (из петр. эф.). 0,4 *г* VII конденсировали с 0,25 *г* VI в 10 *мл* спирта пропусканием HCl-газа (5 мин.). Смесь нагревали до 70° и выдерживали 3 дня при 20°. Продукт выделяли бензоилированием и получали 1-*n*-бензоилоксифенил-1 -(2,4-дибензоилоксифенил)- 2-фенилэтан, выход 0,6 *г*, т. пл. 213—214,5°. При нагревании VII в C_6H_6 в присутствии следов HCl образуется 4-оксистильбен (XIV), т. пл. 187°; бензоат XIV, т. пл. 196°.

В. Антонов

21389. **Получение 2,3,5- и 2,3,6-триметоксибензальдегидов. Мерчант, Наик, Маунтвалла** (Preparation of 2 : 3 : 5-trimethoxy- and 2 : 3 : 6-trimethoxybenzaldehydes. Merchant J. R., Naik R. M., Mountwalla A. J.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4142—4143 (англ.)

Синтезированы 2,3,5-$(CH_3O)_3C_6H_2CHO$, т. пл. 61—62° (из петр. эф.), по способу, описанному ранее (Rajagopalan и др., Proc. Ind. Acad. Sci., 1949, **30A**, 270), и 2,3,6-$(CH_3O)_3C_6H_2CHO$ (I) из 2-OH-6-CH_3O-3-$CH_3OOCC_6H_2CHO$ (II, к-та III) путем окисления III в 3-HOOC-2,5-$(OH)_2$-6-CH_3OC_6HCHO (IV), декарбоксилирования IV в 3,6-$(OH)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CHO$ (V) и метилирования V. 12 *г* 2,6-$(OH)_2$-3-$CH_3OOCC_6H_2CHO$, 6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 30 *г* K_2CO_3 в ацетоне кипятили 8 час., осадок промывали водой и разб. KOH и подкисляли, выход II 3,1 *г*, т. пл. 121°. Из ацетонового р-ра упаркой, подщелачиванием и экстракцией эфиром выделяли 3,9 *г* 2,6-(CH_3O)-3-$CH_3OOCC_6H_2CHO$. 5 *г* II гидролизовали 100 *мл* 10%-ного горячего NaOH 1 час, выход III 4 *г*, т. пл. 225° (разл.; из сп.). К 4 *г* III в 80 *мл* 10%-ного NaOH добавляли (охлаждение) 5,2 *г* $K_2S_2O_6$ в 140 *мл* воды, через ~ 12 час. подкисляли и фильтровали, в фильтрат добавляли 25 *мл* конц. HCl, нагревали (100°, 1 час) и экстрагировали эфиром 2,1 *г* IV, т. пл. 196° (из CH_3COOH). 1 *г* IV в 30 *мл* воды нагревали при 135—140° 8 час., из фильтрата экстрагировали эфиром 0,25 *г* V, т. пл. 85—86° (из $CHCl_3$-петр. эф.); метилированием V с помощью $(CH_3)_2SO_4$ получен I, масло; 2,4-динитрофенилгидразон I, т. пл. 221° (из CH_3COOH).

Г. Крюкова

21390. **Бензоиновые конденсации с 4-ацетиламинобензальдегидом. Мерц, Плаут** (Benzoinkondensationen mit 4-Acetylamino-benzaldehyd. Merz Kurt Walther, Plauth Dieter), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1744—1757 (нем.)

В поисках новых бактериостатич. и местноанестезирующих в-в конденсацией 4-ацетиламинобензальдегида (I) с RC_6H_4CHO (II) **а** R = H, **б** R = 2-Cl, **в** R = 4-Cl, **г** R = 2-CH_3O, **д** R = 4-CH_3O, **е** R = 4-$(CH_3)_2N$) синтезированы бензоины *n*-$CH_3CONHC_6H_4COCH(OH)$-C_6H_4R (III **а** R = H, **б** R = *o*-Cl, **в** R = *n*-Cl, **г** R = *o*-CH_3O) и *n*-$RC_6H_4COCH(OH)C_6H_4NHCOCH_3$) (IV **а** R = CH_3O, **б** R = $(CH_3)_2N$), причем во всех случаях получается также 4,4′-*бис*-ацетиламинобензоин (V) (не образующийся только при р-ции I с IIд); кроме того, при р-ции I с IIа — г получаются соответственно бензоин, 2,2′-дихлорбензил, 4,4′-дихлорбензил или анизил, а при р-ции I с IIб — д еще соответствующие смешанные бензилы. Пиридин-2-альдегид и I дают только V, выход 22%, и α-пиридоин, выход 83%, т. пл. 156° (из сп.). Этим же путем синтезированы *n*-$RC_6H_4COCH(OH)$-C_6H_4R' где R = $(CH_3)_2N$, R′ = H; R = $(CH_3)_2N$, R′ = 2-Cl; R = CH_3O, R′ = H; R = $(CH_3)_2N$, R′ = 4-CH_3O, а также 3,4-метилендиокси-, 4-диметиламино-3′,4′-метилендиокси- и 3,4-метилендиокси-2′-хлорбензоины. Строение всех полученных бензоинов подтверждено окислением HJO_4 в соответствующие замещ. C_6H_5COOH и хорошо согласуется с данными, основанными на определении восстановительных потенциалов исходных альдегидов. IVб гидролизован горячим спирт. р-ром KOH в 4-диметиламино-4′-аминобензоин, т. пл. 206—208° (разл.; из диоксана). IIIа — г, 4′-метокси- и 4′-диметиламино-4-ацетиламинобензоины 4-часовым нагреванием при 100° с $CuSO_4$ в водн. C_5H_5N окислены в *n*-$CH_3CONHC_6H_4COCOC_6H_4R$ (V); V гидролизованы кипящей 38%-ной HCl в соответствующие *n*-$NH_2C_6H_4$-COC_6H_4R (VI) (указаны R и последовательно т. пл. V, хиноксалинового производного V и т. пл. VI в °C): H, 140 (из разб. сп.), 229 (из разб. сп.), 130 (из разб. сп.), 2-Cl, 152 (из сп.), 225 (из диоксана), 118; 4-Cl, 177 (из сп.), 254 (из диоксана), 156; 2-CH_3O 221—222, 135 (из сп.), 151; 4-CH_3O, 190, 246 (из диоксана), 120, и 4′-$N(CH_3)_2$, 171 (из разб. сп.), 250 (из водн. диоксана), 173. К р-ру 0,25 моля I в 150 *мл* спирта добавляют 0,25 моля IIа — е и 7 *г* KCN, кипятят несколько часов и выделяют (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIIа**, 15,6, 157 (из воды) (семикарбазон, т. пл. 198—199° (разл.)); **IIIб**, 26,3, 148 (из сп.); **IIIв**, 7,4, 149—150 (из сп.); **IIIг**, 15,3, 149 (из сп.); **IVа**, 9,3, 168 (из водн. сп.); **IVб**, 20,4, 207—210 (разл.; из диоксана), и V, —, 244—246.

Д. Витковский

21391. **Исследования стильбена. VI. Синтез и реакции стильбен-4-альдегида. Дрефаль, Хартродт. VII. 4-стирилфенилкетоны и их карбинолы. Дрефаль, Хакбарт, Мёллер. VIII. О получении стильбеновых производных гидантоина. Дрефаль, Хакбарт** (Untersuchungen über Stilbene. VI. Synthesen und Reaktionen des Stilben-4-aldehyds. Drefahl Günther, Hartrodt Walter. VII. 4-Styryl-phenylketone und ihre Karbinole. Drefahl

Günther, Hackbarth Werner, Möller Rolf VIII. Notiz über die Darstellung von Stilbenhydantoinderivaten. **Drefahl Günther, Hackbarth Werner**), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 3, 124—129, 130—132, 133—135 (нем.)

VI. Из 3 способов получения стильбен-4-альдегида (I) — по Стивенсу, Меервейну или Соммле — наилучший выход I дает последний. 9,7 *г* *n*-метилстильбена, 8,9 *г* N-бромсукцинимида и 100 *мг* перекиси бензоила в 100 *мл* CCl_4 кипятят 3 часа, фильтруют, фильтрат нагревают до кипения с 10 *г* уротропина (II) в 60 *мл* $CHCl_3$ и оставляют на 12 час. Продукт присоединения растворяют в 100 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают, разбавляют водой до помутнения и нагревают до кипения. При охлаждении выделяют I, выход 60%, т. пл. 116—117°; фенилгидразон, т. пл. 200°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. > 260°; азин, т. пл. 296—298°; анилид, т. пл. 191°. Взаимодействием 4-карбэтоксистильбена с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в бутаноле синтезирован гидразид стильбен-4-карбоновой к-ты (III к-та), выход 65%, т. пл. 204°, из которого р-цией с *n*-толуолсульфохлоридом получен *n*-толуолсульфогидразид III, выход 20%, т. пл. 239°. Восстановлением по Меервейну — Понндорфу I превращен в 4-стирилбензиловый спирт, выход 70%, т. пл. 165°. Р-цией Канниццаро из I получена III, выход 70%, т. пл. 245°. Бензоиновая конденсация I в присутствии KCN приводит к 4,4′-дистирилбензоину, выход 85%, т. пл. 212°; последний переводят в 4,4′-дистирилбензил (IV), выход 70%, т. пл. 209°, 2,3-ди-(*n*-стирилфенил)-хиноксалин, т. пл. 240°. Бензильной перегруппировкой из 2 *г* **IV**, 40 *мл* 40%-ной KOH в 300 *мл* пропанола получена 4,4′-дистирилбензиловая к-та, выход 85%, т. пл. 215°. Конденсацией Кневенагеля из I получена 4-стирилкоричная к-та, выход 70%, т. пл. 256—258°, синтезированная также из I по Перкину. Получасовым нагреванием на водяной бане 2 *г* I, 1,8 *г* гиппуровой к-ты и 0,8 *г* CH_3COONa в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получен азлактон 4-стирил-(α-бензоиламино)-коричной к-ты (**V** — к-та), выход 75%, т. пл. 183—184°; **V**, т. пл. 240—242°. Взвесь 12 *г* I в 300 *мл* эфира в течение 2 дней встряхивают с р-ром 8 *г* KCN и 7 *г* NH_4Cl в 100 *мл* воды, получают нитрил-4-стирилминдальной к-ты, т. пл. 135° (из бзл.); ацетат, т. пл. 126°.

VII. Взаимодействием диазотированного *n*-аминопропиофенона с коричной к-той в присутствии CH_3COONa и $CuCl_2$ синтезирован 4-стирилпропиофенон, выход 22% т. пл. 129,5°. Аналогично из *n*-аминобензофенона получен 4-стирилбензофенон (**VI**), выход 25%, т. пл. 149,5°. C_6H_5MgBr (из 6 *г* C_6H_5Br) освобождают от эфира, растворяют в 30 *мл* C_6H_6, прибавляют р-р 2 *г* цианстильбена в C_6H_6, кипятят 2 часа и разлагают смесь 1 н. HCl. Получают хлоргидрат 4-стирилбензофенонкетимина (**VII**), т. пл. 305° (разл.). Кипячением со спирт. HCl переводят **VII** в **VI**, выход 35%. Окислением 4,4′-дистирилбензиловой к-ты CrO_3 при нагревании получают 4,4′-дистирилбензофенон, выход 60%, т. пл. 290°. Восстановлением 4-стирилацетофенона по Меервейну — Понндорфу синтезируют 4-стирилфенилкарбинол, выход 80%, т. пл. 119,5°. Аналогично из **VI** получают 4-стирилбензгидрол, выход 80%, т. пл. 128°. Из стильбен-4-альдегида и C_2H_5MgBr получают 4-стирилфенилэтилкарбинол, выход 90%, т. пл. 107,5°.

VIII. С целью фармакологич. испытаний взаимодействием 4-стирилфенилкетонов с NH_4HCO_3 и NaCN в 50—60%-ном спирте при 55—60° синтезированы следующие 5-замещ. 5-(4′-стильбил)-гидантоины (даны заместитель, время нагревания в часах, выход в %, т. пл. в °С с разл.): H, 14, —, 315—320; CH_3, 20, 8, 295—296; C_2H_5, 14, 8, 268—270; C_6H_5, 16 (при 110° в расплавленном ацетамиде), 12, 260. Ф. Величко

21392. Изучение алкилбензолов. I. Гидрирование и окисление *н*-алкилфенилкетонов. Мацуда, Яманака, Огава (アルキルベンゼン誘導體に關する研究. 第1報. *n*-アルキルフエニルケトンの還元および酸化. 松田佳雄, 山中俊夫, 小川雅彌), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 564—566 (японск.)

По р-ции Фриделя — Крафтса из C_6H_6 и соответствующих хлорангидридов к-т получены C_6H_5COR (даны R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. в °С семикарбазона): *n*-C_3H_7, 97/5 ($n^{20}D$ 1,5199), —, 188—189, 184—185; *н*-C_5H_{11}, 125/6, 24,2—25,5, 164,5—166, 131,5—132,5; *н*-C_7H_{15}, 137/5, 21,5—23,5, 116,5—117,5, 126—127; *н*-C_9H_{19}, 170/5, 34,5—35,8, 116,5—117,5, 124,5—125,5; *н*-$C_{11}H_{23}$, 193/6, 45—46,8, 99,5—100,5, 98—99; *н*-$C_{13}H_{27}$, 209/4, 53,5—55,5, 99—100, 99—100; *н*-$C_{15}H_{31}$, —, 57—58,5, 94—96, 90,5—91,5. Гидрирование 20 *г* C_6H_5COR с 3 *г* хромита меди (начальное давление $H_2 \sim 140$ *ат*, 250°, 3 часа) привело к образованию C_6H_5R-*н* (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): C_4H_9, 52,6, 81/20, 1,4931; C_6H_{13}, 49,2, 75/3, 1,4882; C_8H_{17}, 56,9, 114/5, 1,4899; $C_{10}H_{21}$, 58,7, 148/5, 1,4925; $C_{12}H_{25}$, 80,2, 158/3,5, 1,4838; $C_{14}H_{29}$, 80,5, 185/3, 1,4840; $C_{16}H_{33}$, 97, 206/3, 1,4813. Одновременно с *н*-алкилбензолами образуются продукты восстановительной димеризации *н*-алкилфенилкетонов, кол-ва их велики для кетонов с короткой цепочкой. Получены (даны димер, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): *мезо*-2,3-дифенилбутан (из ацетофенона), 131/6, 126—127; $C_{20}H_{26}$ (из $C_6H_5COC_3H_7$), 185/20, 96,5—97,5; $C_{24}H_{34}$ (из $C_6H_5COC_5H_{11}$), 140/3,5, 81—82,5; $C_{28}H_{42}$ (из $C_6H_5COC_7H_{15}$), 215/5, 67,5—69; $C_{32}H_{50}$ (из $C_6H_5COC_9H_{19}$), 245/5, 67—68,5; $C_{36}H_{58}$ (из $C_6H_5COC_{11}H_{23}$), —, 75—76; $C_{40}H_{66}$ (из $C_6H_5COC_{13}H_{27}$), —, 80,5—81,5. C_6H_5R-*н* (R = C_6H_{13}, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$) охарактеризованы превращением в *n*-*н*-алкилацетофеноны (Zaki A., Fahim H., J. Chem. Soc., 1942, 307) и *n*-алкилбензойные к-ты (Jonson W. S. и др. J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1648). Получены *n*-$RC_6H_4COCH_3$ (даны R, т. пл. °С, т. пл. °С для семикарбазона): C_6H_{13}, — ($n^{20}D$ 1,5134), 176—177; $C_{12}H_{25}$, 46—47, —; $C_{14}H_{29}$, 54—55,5, 161—162; $C_{16}H_{33}$, 58—59, —. Получены *n*-RC_6H_4COOH (даны R, т. пл. в °С): C_6H_{13}, 97,5—98,5; $C_{12}H_{25}$, 95,5—96,5; $C_{14}H_{29}$, 97—98,5; $C_{16}H_{33}$, 99—100. Изучено окисление C_6H_5COR-*н* посредством HNO_3. При использовании 13,44 н. HNO_3 р-ция окисления проходит быстро и приводит к бензойной к-те и соответствующим предельным к-там; с увеличением цепочки R скорость окисления увеличивается; при 90° и 9 н. HNO_3 наряду с продуктами окисления образуются продукты нитрования. Л. Яновская

21393. Направление енолизации бензоилпинаколина и его производных. Иимура (ベンゾイルピナコリンおよびその誘導體のノエノール化方位. 飯村富士郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 50—53 (японск.)

Исследовано направление енолизации бензоилпинаколина (I), *n*-метокси-(II), *м*-нитро-(III) и *n*-нитробензоилпинаколина (IV). Озонирование I указывает на предпочтительную енолизацию I на $^2/_3$ в сторону $(CH_3)_3COCH{=}C(OH)C_6H_5$. Однако образование 3-фенил-5-*трет*-бутилизоксазола, т. кип. 164°/20 *мм*, при действии NH_2OH на I, строение которого подтверждено сравнением с 3-*трет*-бутил-5-фенилизоксазолом, т. кип. 167°/20 *мм*, полученным действием KOH на оксим дибромида бензальпинаколина и действием NH_2OH на $(CH_3)_3CCOCH{=}C(OCH_3)C_6H_5$, и изучение УФ-спектров I его Cu-соли и бензальпинаколина, указывает на предпочтительную енолизацию I в сторону $C_6H_5COCH{=}C(OH)C(CH_3)_3$. Как показало изучение ИК-спектров в $CHCl_3$, метаноле, пиридине и эфире I енолизован на 100%. I не дает эфиров енолов при

действии CH_2N_2; Cu-соль **I** при действии $(CH_3)_2SO_4$ алкилируется к углероду и дает α-метилбензоилпинаколин, т. кип. 172—173°/21 *мм*, т. пл. 95—96°. При конденсации пинаколина (**V**) с метиловым эфиром *n*-метоксибензойной к-ты под влиянием Na образуются три формы **II**: с т. пл. 57,5—58° и 87,—87,5° (енольные формы, не дают Cu-солей) и с т. пл. 74—75° (кетоформа, дает Cu-соль, т. пл. 250—251°, эта соль при действии $(CH_3)_2SO_4$ дает α-метил-*n*-метоксибензоилпинаколин, т. кип. 197,5°/20 *мм*, т. пл. 106°. Результаты озонирования кетоформы **II** и образование 3-*трет*-бутил-5-*n*-метоксифенилизоксазола, т. пл. 74—75°, при действии NH_2OH на кетоформу **II**, идентичного полученному встречным синтезом действием NH_2OH на *n*-$CH_3OC_6H_4C(OCH_3)=CHCOC(CH_3)_3$, т. пл. 51,5—52,5° (приготовлен действием $NaOCH_3$ на дибромид *n*-метоксибензальпинаколина, т. пл. 89—90°), указывают на енолизацию **II** в сторону $CH_3OC_6H_4C(OH)=CHCOC(CH_3)_3$. Эти результаты подтверждаются также изучением УФ-спектра **II**, его Cu-соли и *n*-метоксибензальпинаколина. Конденсацией 15 *г* *м*-нитробензальдегида с 15 *г* **V** в 25 *г* метанола в присутствии 4 *г* 10%-ного NaOH (обычная т-ра, 4 дня) получено 14,2 *г* *м*-нитробензальпинаколина (**VI**), т. пл. 92—93° (из сп.). Бромирование 11,6 *г* **VI** в CH_3COOH при 30° дало 13,5 *г* дибромида (**VII**), т. пл. 136,5—137° (из сп.). Смесь 3,9 *г* **VII**, 50 *мл* безводн. метанола и р-ра 0,5 *г* Na в 30 *мл* безводн. метанола оставляют на 1 час, кипятят 1,5 часа, упаривают, выливают в воду, получают метиловый эфир **III**, т. пл. 64° (из бзл.); при кипячении его в метанольном р-ре с HCl (к-та) образуется **III**, т. пл. 82—83°, Cu-соль, т. пл. 258—259°. Результаты озонирования **III**, образование 3-*трет*-бутил-5-*м*-нитрофенилизоксазола (**VIII**) (не выделен в чистом состоянии) и 3-*м*-нитрофенил-5-*трет*-бутилизоксазола, т. пл. 67,5—68,5°, при действии NH_2OH на **III** указывают на енолизацию **III** в двух направлениях: *м*-$O_2NC_6H_4COCH=C(OH)C(CH_3)_3$ и *м*-$O_2NC_6H_4C(OH)=CHCOC(CH_3)_3$. Это подтверждено также изучением УФ-спектра **III**, его Cu-соли и **VI**. **VIII**, т. пл. 116—117°, образуется при действии NH_2OH на метиловый эфир **III**, полученный из **VII**. Аналогично вышеописанному из 11,7 *г* *n*-нитробензальпинаколина (**IX**) получено 15,1 *г* дибромида **IX**, т. пл. 152° (из метанола), из 3,9 *г* **IX** получено 1,7 *г* метилового эфира **IV**, т. пл. 122—123° (из метанола), а из него приготовлен **IV**, т. пл. 108° (из метанола). Результаты озонирования указывают на возможность енолизации **IV** в сторону *n*-$O_2NC_6H_4COCH=C(OH)C(CH_3)_3$ и *n*-$O_2NC_6H_4C(OH)=CHCOC(CH_3)_3$. Однако изучение УФ-спектров **IV**, его Cu-соли и **IX**, а также образование при действии NH_2OH на **IV** 3-*n*-нитрофенил-5-*трет*-бутилизоксазола, т. пл. 154,5—157,5° (из метанола), указывают на енолизацию **IV** в сторону *n*-$O_2NC_6H_4C(OH)=CHCC(CH_3)_3$. Из метилового эфира **IV** при действии NH_2OH образуется 3-*трет*-бутил-5-*n*-нитрофенилизоксазол, т. пл. 176—179°.

Л. Яновская

21394. **2,6-диметилацетофенон. Брауде, Эрскин** (2:6-dimethylacetophenone. Braude E. A., Erskine R. L.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4673—4675 (англ.)

Синтезирован 2,6-диметилацетофенон (**I**) и сняты его ИК- и УФ-спектры. Обсуждаются пространственные затруднения в различных метилпроизводных **I** и пересматриваются предшествующие данные (РЖХим, 1957, 73677). Из УФ-спектра вычислен угол между C_6H_5- и CO-хромофорами, для **I** он равен 70° и для 2,4,6-триметилацетофенона 63°. Строение **I** доказано его превращением в 1,3-диметил-2-трихлорацетилбензол (**II**) и последующим омылением **III** в 2,6-$(CH_3)_2C_6H_4COOH$ (**III**). При гидролизе **III** в медной колбе, наряду с **III**, получают также 2,6-диметилминдальную к-ту (**IV**). Вероятно, при этом происходит восстановление CO-группы, катализируемое Cu, или же гидрирование одной C—Cl-связи, сопровождаемое гидролизом и перегруппировкой образующегося 2,6-диметилфенилглиоксаля. Р-р 8,7 *г* 2,6-диметилбензонитрила в 120 *мл* анизола прибавляют к р-ру 1,1 моля CH_3MgJ в 100 *мл* эфира, отгоняют эфир, кипятят 3 часа, добавляют насыщ. р-р NH_4Cl, экстрагируют эфиром, эфирный р-р трижды обрабатывают 1 н. H_2SO_4 (по 50 *мл*), водн. слой кипятят 12 час. с 50 *мл* толуола, отделяют толуол, водн. слой обрабатывают эфиром, эфирный р-р соединяют с толуольным слоем и перегонкой выделяют **I**, выход 44%, т. кип. 106°/17 *мм*, $n^{27}D$ 1,5141; 2,4-динитрофенилгидразон **I**, т. пл. 158° (из метилциклогексана), $\lambda_{макс}$ 364 *мμ* (ε 23000) в $CHCl_3$. **I** нагревают 3 часа при 55° с KClO; выделяют **II** с выходом 75%, т. пл. 139°/11 *мм*, $n^{23}D$ 1,5412. При кипячении 6 час. с 2 н. NaOH **II** дает **III** с выходом 85%, т. пл. 115°. При гидролизе **II** в аналогичных условиях, но в медном сосуде, получают смесь **III** и **IV**; **III** извлекают C_6H_6, выход 56%; выход **IV** 33%, т. пл. 152° (из бзл.). Смесь 0,21 *г* **IV**, 5 *мл* пиридина и 0,28 *г* CrO_3 перемешивают 12 час. при 20°, добавляют 20 *мл* воды и извлекают эфиром, выделяют 2,6-диметилбензальдегид в виде 2,4-динитрофенилгидразона (**V**), выход 0,13 *г*, т. пл. 255°. Приведены ИК-спектры **I**, **IV** и **V**.

П. Аронович

21395. **N- и C-бензоилирование *n*-аминоацетофенона метиловым эфиром бензойной кислоты с амидом натрия. Синтез β-дикетонов, имеющих *n*-ациламино- и *n*-оксигруппы. Хаусер, Иби** (N-and C-benzoylation of *n*-aminoacetophenone with methyl benzoate by sodium amide. Synthesis of β-diketones having *p*-acylamino and *p*-hydroxy groups. Hauser Charles R., Eby Charles J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 909—912 (англ.)

n-$CH_3COC_6H_4NH_2$ (**I**) при последовательном действии 1 моля $NaNH_2$ в жидком NH_3 и 1 моля $C_6H_5COOCH_3$ (**II**) бензоилируется в *n*-$CH_3COC_6H_4NHCOC_6H_5$ (**III**); при избытке $NaNH_2$ и **II** получаются **III** и *n*-$C_6H_5COCH_2COC_6H_4NHCOC_6H_5$ (**IV**), образующийся также при бензоилировании **III** посредством **II** с $NaNH_2$. Строение **III** подтверждено его синтезом из **I** и C_6H_5COCl по Шоттену-Бауману, строение **IV** — циклизацией с гидразином в CH_3OH или с мочевиной в спирте в присутствии HCl (кипячение 8 дней) в 3-(*n*-N-бензоиламинофенил)-5-фенилпиразол, выход 96%, т. пл. 253—254,5°, и 2-(*n*-N-бензоиламинофенил)-4-фенил-6-оксипиримидин, выход 58%; хлоргидрат, т. пл. 297—299° (из CH_3OH). Аналогично из **III**, этилацетата и $NaNH_2$ синтезирован *n*-$C_2H_5COCH_2COC_6H_4NHCOC_6H_5$, выход 20%, т. пл. 170,5—172° (из сп.), а из *n*-$CH_3CONHC_6H_4COCH_3$ и **II** или этилацетата — *n*-$RCOCH_2COC_6H_4NHCOCH_3$, где $R = C_6H_5$, выход 20%, т. пл. 162—164° (из бзл.), или $R = C_2H_5$, выход 13%, т. пл. 135—136,5° (из бзл.). *n*-$HOC_6H_4COCH_3$ бензоилируется **II** с $NaNH_2$ в $C_6H_5COCH_2COC_6H_4OH$-*n*, выход 37%, т. пл. 154—156° (из бзл.). К взвеси 0,1 моля $NaNH_2$ в 350 *мл* NH_3 добавляют 0,1 моля **I**, размешивают 30 мин., приливают 0,1 моля **II** в равном объеме эфира, размешивают 1,5 часа, испаряют NH_3, заменяя его эфиром, размешивают 16—18 час., продукт отделяют, растирают с 6 н. HCl и получают **III**, выход 89%, т. пл. 199—201°. 0,15 моля $NaNH_2$ в 350 *мл* NH_3, 0,05 моля **III** и 0,1 моля эфирного р-ра **II** размешивают 1 час, заменяют NH_3 эфиром, размешивают 24 часа, выливают в воду, подкисляют 6 н. HCl, продукт растворяют в спирте, приливают р-р CH_3COOCu, осадок разлагают 10%-ной H_2SO_4 и получают **IV**, выход 52%, т. пл. 184,5—186° (из сп.).

Д. Витковский

21396. Реакция Кольбе — Шмитта. Линдси, Джески (The Kolbe — Schmitt reaction. Lindsey Alan S., Jeskey Harold), Chem. Revs, 1957, **57**, № 4, 583—620 (англ.)

Обзор. Библ. 263 назв.

21397. Некоторые свойства оксифталимидина. Леша (Sur quelques propriétés de l'hydroxyphtalimidine. Lechat Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 3, 326—328 (франц.)

С целью выяснения строения оксифталимидина (I) изучены продукты его гидролиза, восстановления и окисления. При кипячении I с 25%-ным р-ром NaOH получены фталевая к-та и фталид (II). Восстановление I действием KBH_4 в водн. среде приводит к *o*-оксиметилбензойной к-те и II. При окислении I H_2O_2 в CH_3COOH получена фталаминовая к-та. Указанные превращения подтверждают ациклич. строение I, выражаемое ф-лой *o*-$CHOC_6H_4CONH_2$, не находясь, однако, в противоречии с его возможным циклич. строением. Я. Штейнберг

21398. Молекулярные комплексные соединения тетрайодфталевого ангидрида. Бу Хой, Жаккиньон (Sur les combinaisons moléculaires dérivées de l'anhydride tétraiodophtalique. Buu-Hoï N. P., Jacquignon Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1272—1274 (франц.)

Описан синтез тетрайодфталевого ангидрида (I). Взаимодействием I с ароматич. аминами получены N-арилпроизводные тетрайодфталимида (II). Изучена способность I и II к образованию комплексов (КС) с полициклич. соединениями (ПС). К р-ру 5 *г* фталевого ангидрида в 40 *г* 20%-ного олеума прибавляют при 65° 32 *г* тонкоизмельченного J_2, нагревают 3 часа при 175° и 20 мин. при 200° и выливают по охлаждении на лед; получают I, т. пл. 327° (из C_2H_5COOH). 0,1 *г* 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$ и 0,6 *г* I в $C_6H_5NO_2$ кипятят несколько минут, получают II [Ar = 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$], выход 85%, т. пл. 356° (здесь и далее из CH_3COOH). Аналогично получают следующие II (указаны Ar, т. пл. в °C): 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 344 (разл.); 2,4,5-$(CH_3)_3$-C_6H_2, 308; 4-$CH_3OC_6H_4$, 338; 4-$C_2H_5OC_6H_4$, 349; 2-$CH_3OC_6H_4$, 313; 4-BrC_6H_4, 355; 2-ClC_6H_4, 257—258; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_4$ (получен в CH_3COOH), 302. Подобно тетрахлорфталевому ангидриду, с ПС I образует КС, являющиеся, однако, менее прочными. Описаны мол. (1 : 1) соединения I с пиреном, т. разл. > 180°, 1,3,5-триметил-7,8-триметиленфенантреном, т. разл. 198°, 1,4,6-триметил-2,3-бензфенантреном, т. разл. 256°, 1,2,3,4-тетрагидрокарбазолом, т. разл. > 135°, 5-метилиндено-(2,3,3′,2′)-4′,5′-бензиндолом, т. разл. > 170°, флуорантеном, антантреном и 2-метилнафталином. Аналогичные КС II малоустойчивы и не могут быть выделены в чистом состоянии. А. Травин

21399. Изучение производных бензилянтарного ангидрида и их использование. VI. Синтез производных бензилсукцинамида и бензилсукцинимида и их противосудорожная активность. Мацуда, Мацуда (無水マレイン酸誘導體およびその利用に關する研究. 第6報. ベンジルコハク酸アミドおよびイミド化合物の合成とその抗けいれん作用について. 松田佳雄, 松田治和), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 814—817 (японск.)

Получен имид бензилянтарной к-ты (I) и ряд его N-замещенных, а также имид *n*-метилбензилянтарной к-ты (II), испытано противосудорожное действие приготовленных препаратов в сравнении с милонтином (N-метилимид фенилянтарной к-ты). Все препараты обладают противосудорожным действием, однако или менее активны, чем милонтин, или более ядовиты. Приготовлены (даны в-во (способ синтеза), выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): диамид бензилянтарной к-ты (—), 40, 205—205,5, —; I (диметиловый эфир бензилянтарной к-ты, NH_4OH, 20°, 10 час.), 81, 210/12, 93,6—94,6; N-метил-I (бензилянтарная к-та (III), 37%-ный CH_3NH_2, 210°, 40 мин.), 70, —, 78,3—78,5; N-этил-I (III, 33%-ный $C_2H_5NH_2$, 210°, 40 мин.), 63, —, 65,5—66,2: N-*н*-бутил-I (ангидрид III (IV), *н*-$C_4H_9NH_2$, 240—280°, 1 час), 77, 176,5—178/3, 4—7; N-*н*-додецил-I (IV, лед. CH_3COOH, *н*-$C_{12}H_{25}NH_2$, кипячение 3 часа) 49, 235—238/4, 25—26,5; N-*н*-гексадецил-I (аналогично предыдущему), 23, 261—263/3, 45—47,5; N-*н*-октадецил-I (аналогично предыдущему), 21, —, 48,5—50,5, N-фенил-I (III, анилин, вода, 240—280°, 1 час), 50, —, 128,8—129,8; N-β нафтил-I (аналогично предыдущему), 43, —, 157,5—158,5; II (подобно I), 83, 197—200/5, 126—126,5. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 71766. Л. Яновская

21400. Некоторые реакции α-фталимидонитрилов, в том числе реакции, приводящие к получению α-аминоамидоксимов и α-аминотиоамидов. Питерсон, Ниман (Some reactions of α-phthalimidonitriles including those leading to the synthesis of α-aminoamidoximes and α-aminothioamides. Peterson Paul E., Niemann Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1389—1395 (англ.)

Амиды DL-, L- и D = α-фталимидо-β-фенилпропионовых к-т (Ia — в) дегидратируются P_2O_5 в кипящем $CHCl_3$ или бензолсульфохлоридом в пиридине в соответствующие нитрилы (IIa — в); при действии P_2O_5 в диоксане Ia превращается в DL = N-(α-фталимидо-β-фенилпропионил)-амид дихлорида фосфорной к-ты (III), образующий с CH_3OH диметиловый эфир, т. пл. 207—209° (из CH_3OH), вторичная т. пл. 220°. IIa гидролизуется водно-метанольным р-ром NaOH при 20° в DL = α-(*o*-карбоксибензамидо)-β-фенилпропионитрил, т. пл. 165° (разл.), а при действии 36 час. конц. NH_4OH превращается в амид DL = α-фталамамидо-β-фенилпропионовой к-ты, т. пл. 205—210° (разл; из сп.), при нагревании которого выше т-ры плавления регенерируется IIa. Реагируя со смесью NH_2OH и $NH_2OH \cdot HCl$ IIa или IIб дают оксимы Ia (IVa) и Iб (IVб), образующие при кипячении с NH_2OH и CH_3ONa оксимы амидов DL- и L=α-амино-β-фенилпропионовых к-т (Va, б), превращенные в 0, N-диацетильные (VIa, б), N-ацетильные (VIIa, б), 0, N-дибензоильные (VIIIa, б) и N-бензоильные (IXa, б) производные. При р-ции спирт. р-ра IIa с H_2S получен с незначительным выходом амид DL=α-фталимидо-β-фенилтиопропионовой к-ты (X); при действии H_2S на IIa в насыщ. NH_3 спирт. р-ре получается с хорошим выходом амид DL=α-фталамамидо-β-фенилтиопропионовой к-ты (XI), образующий с CH_3OH сольват (XII). XI гидролизован р-ром NaOH при 85° или метанольным р-ром HCl (кипячение 4 часа) в амид DL=α-амино-β-фенилтиопропионовой к-ты, выход 24—55%, т. пл. 135—136,3° (разл.; из сп.). Р-цией IIa в бензольном р-ре с метанольным р-ром HCl получен хлоргидрат метилового эфира имида DL=α-фталимидо-β-фенилпропионовой к-ты (XIII), превращающийся при нагревании с 1 молем метанольного р-ра CH_3ONa в метиловый эфир последней, т. пл. 124,8—126,8° (из водн. CH_3OH), и Ia. Восстановлением IIa, б $SnCl_2$ и HCl синтезированы DL- и L-α-фталимидо-β-фенилпропионовые альдегиды (XIXa, б). Этиленгликолевый ацеталь (ЭГА) XIVa (XV), т. пл. 108—109,5° (из гексана) (см. РЖХим, 1957, 63656), превращен действием NH_2OH и CH_3ONa в ЭГА-DL-α-амино-β-фенилпропионового альдегида, выделенный в виде бензоильного производного (XVI). Ia, л пл. 236,8—237,2° (из сп.), и Iб, т. пл. 226—227,5° т.з сп.), синтезированы с 85%-ными выходами взаимо(действием хлорангидридов соответствующих к-т с NH_3. декипящей взвеси 75 *г* Ia в 2,2 *л* $CHCl_3$ добавляют в течение 72 час. 90 *г* P_2O_5, р-р концентрируют и полу-

чают IIa, выход 78%, т. пл. 134—136°. Аналогично из 0,39 *г* Iв в 15 *мл* $CHCl_3$ и 0,4 *г* P_2O_5 получают IIв, выход 0,23 *г*, т. пл. 149—152°, $[\alpha]^{27}D + 100 \pm 2°$ (*c* 4,6; хлф.). 2,76 *г* IIa, 10 *мл* пиридина и 6 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$ кипятят 10 мин., приливают воду и выделяют IIa, выход 99%; аналогично получают **IIб**, выход 90%, т. пл. 150—153,2° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 103 \pm 1°$ (*c* 2; хлф). К взвеси 12 *г* **Ia** в 170 *мл* диоксана добавляют 16,8 *г* P_2O_5, нагревают до 40°, р-р декантируют, приливают 520 *мл* гексана и получают **III**, выход 14,6 *г*. К смеси 30 *мл* 1 *M* р-ра CH_3ONa и 69 *мл* 0,5 *M* р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ в CH_3OH добавляют 8,28 *г* **IIa** в 120 *мл* CH_3OH, кипятят 3 часа и отделяют **IVa**, выход 71%, т. пл. 198—204° (разл.). Аналогично получают **IVб**, выход 73%, т. пл. 164—171° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 108 \pm 1°$ (*c* 2,7; CH_3OH). К метанольному р-ру 10,7 моля NH_2OH и 10,7 моля CH_3ONa приливают 10,7 моля **IVa** в 150 *мл* CH_3OH, кипятят 2 часа, упаривают досуха и извлекают этилацетатом (**XVII**) **Va**, выход 52%, т. пл. 117—118° (из воды), р-р которого в **XVII** ацилируют $(CH_3CO)_2O$ или C_6H_5COCl в присутствии р-ра K_2CO_3 в **VIa**, выход 76%, т. пл. 160—162° (разл.), или в **VIIIa**, выход 75%, т. пл. 206—207° (разл.; из CH_3CN). 0,56 *г* **VIa** в 15 *мл* CH_3OH или 0,4 *г* **VIIIa** в 50 *мл* CH_3OH кипятят несколько минут с 2—4 каплями 1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH и выделяют **VIIa**, выход 66%, т. пл. 156—158° (разл.; из воды), или **IXa**, выход 62%, т. пл. 200—202° (из CH_3CN). Аналогично получают **Vб** и **VIб**, выход 49% (не кристаллизуются). **VIIб**, выход 74%, т. пл. 167—169° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 11 \pm 0,4°$ (*c* 2,1; сп.); **VIIIб**, выход 47%, т. пл. 204—211° (из CH_3CN), $[\alpha]^{25}D - 38 \pm 1°$ [*c* 2,4; диметилформамид (**XVIII**)] и **IXб**, выход 44%, т. пл. 200—203° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 85,2 \pm 1°$ (*c* 2,0; **XVIII**). В горячий р-р 13,8 *г* **IIa** и 0,75 *г* триэтаноламина в 0,3 *л* спирта пропускают в течение 2 дней H_2S и из р-ра выделяют **X**, т. пл. 160,5—162° (из сп.). 8 *г* **IIa** в 120 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в CH_3OH насыщают H_2S и на следующий день отделяют **XII**, т. пл. 100—160°, **XI**, т. пл. 173—177° Р-р 7,72 *г* **IIa** в смеси 60 *мл* C_6H_6 и 1 моля CH_3OH насыщают HCl и через 2 дня отделяют **XIII**, выход 83%, т. пл. 234—236°. Смесь 15,12 *г* $SnCl_2$ и 160 *мл* эфира насыщают HCl, добавляют 11,04 *г* **IIa** или **IIб** в 80 *мл* C_6H_6 и 80 *мл* эфира, насыщают HCl, оставляют на 5 час. при 20°, затем на 36 час. при 4°, отделяют эфирный слой, выдувают азотом HCl, встряхивают с 40 *мл* воды и 240 *мл* C_6H_6, отгоняют C_6H_6 и получают **XIVa**, выход 34%, т. пл. 96,3—96,8° (из гексана); семикарбазон, т. пл. 238—240° (разл.; из CH_3CN); этилгемиацеталь, т. пл. 122—124° (разл.); *н*-бутилгемиацеталь, т. пл. 102—104°, или **XIVб**, выход 43%, т. пл. 115—117° (из лигр.), $[\alpha]^{25}D - 157 \pm 2°$ (*c* 2; хлф.) 3,33 моля **XV** в 40 *мл* CH_3OH, 3,33 *мл* 1 *M* р-ра NH_2OH и 3,33 *мл* 1 *M* р-ра CH_3ONa в CH_3OH кипятят 3 часа, р-р упаривают досуха, остаток извлекают **XVII**, бензоилируют и получают **XVI**, выход 36%, т. пл. 118,5°.

Д. Витковский

21401. **Продукты восстановления α,α-дифенилглутаровой кислоты. Сальмон-Леганьер, Неве, Дерьен** (Sur les produits de réduction de l'acide α,α-diphénylglutarique. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile, m-me, Derrien Michel), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 3, 320—322 (франц.)

При восстановлении ангидрида α,α-дифенилглутаровой к-ты (I — к-та) кипячением с $LiAlH_4$ в диоксане получают 2,2-дифенилпентандиол-1,5, выход 90—95%, т. пл. 124°. Опыты дегидратации последнего с целью получения тетрагидропиранового цикла не приводят к положительному результату. Восстановлением по Буво и Блану монометиловых эфиров I получают соответственно α,α-дифенил-δ-валеролактон (II), выход 55%, т. пл. 111—112° (из 50%-ного сп.), и γ,γ-дифенил-δ-валеролактон (III), выход 60%, т. пл. 108°. При щел. омылении I и III получают соответственно α,α-дифенил-δ-оксивалериановую к-ту (IV), т. пл. 125°, и γ,γ-дифенил-δ-оксивалериановую к-ту (V), т. пл. 135—136°. Лактонизация V (в 50%-ном сп., 100°, в присутствии H_2SO_4) протекает в 100 раз быстрее, чем лактонизация IV, что объясняется, по-видимому, стерич. влиянием фенильных радикалов.

Я. Ш.

21402. **Реакция ацеталей с малоновой кислотой и ее производными. К изучению реакции Кновенагеля — Дебнера. Клейн, Бергман** (The reaction of acetals with malonic acid and its derivatives. A contribution to the knowledge of the Knoevenagel — Doebner reaction. Klein J., Bergmann Ernst D), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3452—3454 (англ.)

Диэтилацетали ароматич. и алифатич. альдегидов (АЦ) реагируют с малоновой к-той (I) в присутствии C_5H_5N (II) и пиперидина (III) по типу р-ции Кновенагеля. Механизм р-ции включает образование промежуточного соединения между реагирующими компонентами за счет водородных связей. АЦ получают двумя методами: А. 1 моль альдегида, 1,1 моля $HC(OC_2H_5)_3$, 3-кратное (по весу) кол-во спирта и 3 капли насыщ. р-ра HCl в спирте выдерживают 12 час. при ~20°; смесь обрабатывают Na_2CO_3, разбавляют эфиром и перегоняют. Б. Вместо HCl употребляют NH_4NO_3 (1 *г*), смесь кипятят 30 мин. и обрабатывают аналогично предыдущему. Перечисляются альдегид, метод получения АЦ, выход АЦ в %, т. кип. АЦ в °С/*мм:* C_6H_5CHO, А, 83, 215—218 (**IV**); *n*-$CH_3C_6H_4CHO$ (**V**), А, 85, 128—130/30 (**VI**); *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, А, 95, 140/16 (**VII**); *o*-$CH_3OC_6H_4CHO$, А, 83, 155/30 (**VIII**); *n*-$N(CH_3)_2C_6H_4CHO$, А, 90, 155/3,5 (**IX**); 2,4-дихлорбензальдегид, Б, 60, 154—155/21 (**X**); 3,4-дихлорбензальдегид, А, 90, 175/30 (**XI**); $C_6H_5CH{=}CHCHO$, Б, 95, 155/23 (**XII**); *o*-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCHO$, Б, 93, 166—170/1,5 (**XIII**); 2-фенил-1,2,3,6-тетрагидробензальдегид, А, 94, 124/0,9 (**XIV**); 2-фенилгексагидробензальдегид (АЦ получен гидрированием **XIV**), 98, 117/0,6 (**XV**); $CH_3CH{=}CHCHO$, А, 30, 143—145 (**XVI**). Смесь 0,1 моля АЦ, 0,2 моля I, 42 *мл* II и 2 *мл* III нагревают 3 часа при 100° и 30 мин. при 140° и выливают в смесь льда и конц. HCl. Перечисляются АЦ, образующаяся при р-ции к-та, выход в % и т. пл. в °С: **IV**, $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, 89, 133; **VI**, *n*-$CH_3C_6H_4CH{=}CHCOOH$, 100, 198; **VII**, *n*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOOH$, 100, 173; **VIII**, *o*-$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOOH$, 100, 180; **IX**, *n*-$N(CH_3)_2C_6H_4CH{=}CHCOOH$, 100, 216; **X**, 2,4-дихлоркоричная, 15, 230 (из лед. CH_3COOH); **XI**, 3,4-дихлоркоричная, 31, 218; **XII**, $C_6H_5CH{=}CHCH{=}C(COOH)_2$, 27, 208, и β-стирилакриловая, 17, 165 (из бзл.); **XIII**, *o*-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCH{=}C(COOH)_2$, 35, 212, и β-(*o*-нитростирил)-акриловая, 25, 217; **XIV**, 2-фенил-1,2,3,6-тетрагидрокоричная, 30, 126; **XV**, 2-фенилгексагидрокоричная, 33, 115; **XVI**, $CH_3CH:CHCH:CHCOOH$, 20, 134; кротоновая (из $CH_3CH(OC_2H_5)_2$), 20, 72. Моноэтиловый эфир I (**XVII**) при нагревании с VI или с XII в отсутствие катализатора образует с выходом 60 и 89% соответственно *n*-$CH_3C_6H_4CH{=}C(COOH)COOC_2H_5$ (**XVIII**) и $C_6H_5CH{=}CHCH{=}C(COOH)COOC_2H_5$ (**XIX**). С **V** в аналогичных условиях **XVII** образуется с выходом всего 6%. **XVIII** (2,2 *г*) легко декарбоксилируется при кипячении 30 мин. с 10 *мл* **III**, образуя 1,3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4CH{=}CHCOOC_2H_5$, т. кип. 142°/1 *мм*. Диэтиловый эфир I в отсутствие катализатора в р-цию с **VI** не вступает, при проведении р-ции в присутствии III получается *n*-$CH_3C_6H_4CH{=}C(COOC_2H_5)_2$ (**XX**), к-та, т. пл. 214°, выход 2%; в присутствии 50 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ **XX** получают с выходом 5%. 10,3 *г* **XII**, 7,3 *г* **XVII**, 50 *мл* C_6H_6, 3 капли **III** кипятят 10 час., полу-

чают XIX, т. пл. 119—120° (из бзл., CCl_4). От р-ра 9,7 *г* VI в 65 *мл* C_6H_6 отгоняют 15 *мл* C_6H_6, прибавляют 7,3 *г* XVII, кипятят 10 час., упаривают, получают 6 *г* (неочищ.) XVIII, т. пл. 127° (из C_6H_6). 4 *г* V, 4,5 *г* XVII, 30 *мл* C_6H_6 кипятят 10 час., получают 2,8 *г* V и 0,5 *г* XVIII. Л. Иванова

21403. **Применение N-бромсукцинимида при реакциях бромирования и расщепления.** **Абдель-Вахаб, Баракат** (Die Verwendung von N-Bromsuccinimid bei Bromierungs- und Abbaureaktionen. Abdel-Wahab M. F., Barakat M. Z.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 692—701 (нем.)

Показано, что при взаимодействии N-бромсукцинимида (I) с фенолами, ароматич. аминами и ароматич. окси- или аминокислотами происходит р-ция бромирования, не затрагивающая функциональных групп указанных соединений. Р-ция I с ароматич. сульфокислотами и меркаптосоединениями приводит соответственно к замещению сульфогруппы на атом Br или образованию дисульфидов. Взаимодействие I с $C_6H_5CH_2COOH$, яблочной, винной и лимонной к-тами приводит к глубокому разрушению последних, сопровождающемуся образованием альдегидов и кетонов. Многоатомные спирты (этиленгликоль (II), глицерин (III), ксилит, маннит, сорбит, инозит) при р-ции с I количественно превращаются в CO_2 и H_2O. Р-р 0,01 моля *п*-HOC_6H_4COOH (IV) и 0,02 моля I в 100 *мл* CCl_4 кипятят 1,5 часа, фильтруют и из фильтрата по охлаждении получают 3,5-дибром-IV выход 76%. Аналогично при взаимодействии I с *о*-(V) и *п*-(VI) $H_2NC_6H_4COOH$, пирокатехином (VII), резорцином (VIII), *о*-$O_2NC_6H_4NH_2$ (IX), $(C_6H_5)_2NH$ (X) и $(C_6H_5)_3N$ (XI) получают соответственно следующие соединения (указаны в-во, продолжительность нагревания в час., выход в %): 4,5-дибром-V, 1, 90; 2-бром-VI, 2, 80; 4,5-дибром-VII, 1, 65; 2,4,6-трибром-VIII, 0,25; 92; 4-бром-IX, 2,5, 90; 2,4,2′,4′-тетрабром-X, 2, 60; (?)-монобром-XI (т. пл. 94—96°), 3, 50. При нагревании эквимолекулярных кол-в (0,01 моля) I и салициловой к-ты (XII) в 30 *мл* CCl_4 в течение 30 мин. получают аддукт, состоящий из 1 молекулы XII и 1 молекулы 5-бром-XII выход 90%, т. пл. 133° (из бзн.). При молярном соотношении I : XII 2 : 1 (5 час.) получают 4,5-дибром-XII, выход 50%. Р-р 0,01 моля $C_6H_5NHCOCH_3$ (XIII) и 0,01 моля I в 50 *мл* воды нагревают 1 час при ~100°, получают 4-бром-XIII, выход 68%. Аналогично $C_6H_5NHCOC_6H_5$ (XIV) превращают в 4-бром-XIV, выход 65%, и из 0,01 моля $C_6H_5NH_2$ (XV) с 0,03 моля I (20 *мл* воды, 15 мин. при ~100°) получают 2,4,6-трибром-XV (XVI), выход 93%. Р-р 0,01 моля 5-сульфо-XII и 0,02 моля I в 15 *мл* воды нагревают 1 час при ~100°, фильтруют и из фильтрата выделяют 4,5-дибром-XII выход 75%. Аналогично из 0,01 моля сульфаниловой к-ты и 0,03 моля I в 50 *мл* воды (15 мин., ~100°) получают XVI выход 95%. Р-р 0,01 моля тиосалициловой к-ты и 0,005 моля I в 30 *мл* CCl_4 кипятят 15 час., фильтруют и извлекают осадок горячим $CHCl_3$; нерастворившийся остаток кристаллизуют из лед. CH_3COOH, получают 2,2′-дикарбоксидифенилсульфид, выход 60%, т. пл. 296°. Описан метод колич. определения II и III, основанный на поглощении образующегося при их взаимодействии с I CO_2 р-ром $Ba(OH)_2$. А. Травин

21404. **К синтезу ароматических кетокислот.** **Рейхель, Вылчану** (Contribuţii la sinteza acizilor cetonici aromatici. Reichel I., Vîlceanu R.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 1—2, 17—32 (рум.; рез. русск., франц.)

С целью ослабления сильного каталитич. действия $AlCl_3$ в начале р-ции и получения жидкой массы к ее концу при конденсации фталевого ангидрида (I) с C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ и C_6H_5Cl синтезированы *п*-$RC_6H_4COC_6H_4COOH$-*о* (II R = CH_3, III R = H, IV R = Cl) в присутствии р-ра $AlCl_3$ в CH_3NO_2, р-ция протекает в гомогенной фазе с равномерной интенсивностью и реакционная масса остается жидкой до конца; каталитич. действие $AlCl_3$ в CH_3NO_2 слабее, что требует повышения т-ры и бо́льшей продолжительности р-ции и приводит к меньшим выходам. Смесь 54 *г* $AlCl_3$, 54 *г* $C_6H_5CH_3$ и 28 *г* CH_3NO_2 постепенно приливали (22—25°) к смеси 29,6 *г* I и 54 *г* $C_6H_5CH_3$; через 2 часа подняли т-ру до 30—35° и через 4 часа до 40°; через час (40°) обработали водой и осадок растирали с 5 *г* Na_2CO_3, обработали 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и осаждали II 25%-ной H_2SO_4, выход 76,6%, т. пл. 138° (из воды). Тем же способом синтезирована III, выход 70,3%, т. пл. 124°. IV получен с очень низким выходом. А. Марин

21405. **Синтез и антибактериальные свойства ароматических амидоксимов и некоторых производных диазафурана.** **Леандри, Майоли, Руццьер** (Sintesi e proprietà antibatteriche di amidossime aromatiche e di alcuni diaza-furani derivati. Leandri G., Maioli L., Ruzzier L.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, 15, № 3, 57—62 (итал.)

Для испытаний бактериостатич. действия синтезирован ряд соединений, содержащих группу —C(=NOH)NH_2. Некоторые амидоксимы действием янтарного ангидрида переведены в производные диазафурана, содержащие остаток O—N=C—N=C— (кольцо) —CH_2—COOH. Приведены радикал амидоксима (заместители в бензольном ядре везде в пара-положении), т. пл. в °C (р-ритель), т. пл. хлоргидрата в °C: $C_6H_5SC_6H_4$, 125—126 (сп.), 106; $ClC_6H_4SC_6H_4$, 160—161 (сп.), 186—190; $O_2NC_6H_4SC_6H_4$, 162—163 (бзл.), 205; HON=C(NH_2)-$C_6H_4SC_6H_4$, 200 (разб. диоксан), 230—232; $C_6H_5SO_2C_6H_4$, 175—176 (сп.), 220; $ClC_6H_4SO_2C_6H_4$, 201—202 (сп.), 268—270; $O_2NC_6H_4SO_2C_6H_4$, 201—202 (разб. диоксан), 260—270; HON=C(NH_2)$C_6H_4SO_2C_6H_4$, 220 (разб. диоксан), 300. Все амидоксимы получены действием H_2NOH на соответствующие нитрилы по несколько измененной описанной методике (Tiemann, Krüger, Ber. Chem. Ges., 1884, 17, 126). Нитрилы получены из соответствующих аминов по р-ции Зандмейера или из к-т через амиды. Приведены промежуточные продукты синтеза амидоксимов, не описанные в литературе. Даны в-во, т. пл. в °C (р-ритель): $C_6H_5SC_6H_4CN$, т. кип. 169—170°/2 *мм*; $ClC_6H_4SC_6H_4COOH$, 206—207 (разб. сп.), хлорангидрид, 56—58 (петр. эф.), амид, 187—188 (разб. диоксан), нитрил, 88 (сп.); $O_2NC_6H_4SC_6H_4CN$, 148—149 (сп.); $ClC_6H_4SO_2C_6H_4COCl$, 124—125 (лигр.), амид, 235 (сп.), нитрил, 169 (сп.); $O_2NC_6H_4SO_2C_6H_4CONH_2$, 229—230 (сп.). Синтезированы также амидоксимы гетероциклич. ряда. Даны радикал, т. пл. в °C (р-ритель), т. пл. хлоргидрата в °C: 2-пиридил, 116—117 (бзл.), 160—161; 4-пиридил, 197—198 (вода), 260; 2-хинолил, 162—163 (сп.), 222—224; 3-хинолил, 202—203 (сп.), 236; 4-хинолил, 195 (бзл.-сп.), 236; 2-тиенил, 191—192 (бзл.), 180; 2-фурил, масло, 178—179; 2-бензфурил, 190—191 (бзл.), 188—189; 3-бензфурил, 106—107 (бзл.), 191—192. Получено три производных диазафурана, приведены радикал, метод получения, т. пл. в °C (р-ритель): 2-пиридил, кипячение 3 часа в ксилоле, 208—210 (диоксан); $C_6H_5SO_2C_6H_4$, кипячение 2 часа в ксилоле, 212—213 (CH_3COOH); 2-хинолил, постепенное нагревание смеси до 200° и при этой т-ре 1 час, 192—193 (ксилол). В. Беликов

21406. **Бромгидрат фенил-α-[N-(β-диэтиламиноэтил)-амино]-уксусной кислоты.** **Сарваши, Нёви** (Bromhydrate de l'acide phényl α-(N-(β-diéthylaminoéthyl)-amino acétique. Szarvasi Étienne,

Neüvy Liliane, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8-9, 1019—1021 (франц.)

Фурфуриловый (I) и α-тетрагидропиранилметиловый (II) эфиры фенилбромуксусной к-ты (III) гидролизуются при р-ции (4 часа, 40°) с $NH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, образуя с 51—82%-ным выходом бромгидрат фенил-α-(N-(β- диэтиламиноэтил)- амино)- уксусной к-ты (IV — к-та), т. пл. 256—257° (разл.; из сп.-эф.), получающейся также при щел. гидролизе дихлоргидрата изоамилового эфира **IV** в водн. $C_6H_5CH_2OH$. Смесь 0,18 моля III с небольшим избытком тетрагидрофурфурилового спирта или α-оксиметилтетрагидропирана, 0,5 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 0,2 *л* C_6H_6 кипятят 3 часа в приборе Дина-Старка и получают I, выход 78,5%, т. кип. 150—152°/0,7 *мм*, $n^{22}D$ 1,5555, d_4^{21} 1,4267, или II, выход 77%, т. кип. 146°/0,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,5440, $d_4^{18,5}$ 1,330; I получен также р-цией тетрагидрофурфурилового эфира миндальной к-ты с PBr_3 в C_5H_5N.

Д. Витковский

21407. **Синтез эфиров α-(*п*-толил)-β-арил-β-амино- и β-(N-замещенных амино)-пропионовых кислот из основания Шиффа или гидрамидов и этилового эфира *п*-толилуксусной кислоты в присутствии безводного хлористого алюминия. V. Моллов Н. М.,** Спасовска Н. Х., Докл. Болг. АН, 1956, 9, № 4, 45—48 (рез. нем.)

Конденсацией $RCH{=}NR'$ (I) с n-$CH_3C_6H_4CH_2COOC_2H_5$ (II) в присутствии $AlCl_3$ получены $RCH(NHR')$-$CH(n$-$CH_3C_6H_4)COOC_2H_5$ (III). Выходы последних ниже, чем для продуктов конденсации I с $C_6H_5CH_2COOC_2H_5$ (см. РЖХим, 1958, 17895). К 0,005 моля гидробензамида и 0,01 моля II в 2 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,01 моля $AlCl_3$, по окончании самопроизвольной р-ции нагревают 2 часа при 70—75°, разлагают разб. HCl и через 12 час. отфильтровывают хлоргидрат (ХГ) III ($R = C_6H_5$, $R' = H$) (IIIa), выход 12%, т. пл. 235—237° (из сп.). Обработкой ХГ р-ром соды в эфире выделяют IIIa, выход 93%, т. пл. 50—51° (из водн. сп.). 0,001 моля ХГ IIIa, 0,0015 моля KCNO, 2 *мл* воды и 3 *мл* спирта нагревают 2 часа при ~95°, получают 5-*п*-толил-6-фенилдигидроурацил, выход 35%, т. пл. 283—284° (из сп.). К 0,005 моля I ($R = β$-$C_{10}H_7$, $R' = CH_3$), 0,005 моля II и 1 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,005 моля $AlCl_3$ и через 20 мин. разлагают разб. HCl, выделяют ХГ III ($R = β$-$C_{10}H_7$, $R' = CH_3$), выход 20%, т. пл. 174—176° (разл.). Конденсацией I ($R = R' = C_6H_5$) с II в тех же условиях получают ХГ III ($R = R' = C_6H_5$) (IIIб), выход 15—17%, т. пл. 115—117° (из сп.); IIIб, т. пл. 145—146° (из водн. сп.).

П. Аронович

21408. **Реакции 2,4-динитрофторбензола особенно с ароматическими аминосоединениями. 1. Условия реакции и описание полученных соединений. 2. Побочные продукты при реакциях 2,4-динитрофторбензола. 3. Определение амидов кислот и нитрилов с помощью 2,4-динитрофторбензола. Брёйнигер, Шпангенберг** (Umsetzungen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol, insbesondere mit aromatischen Aminoverbindungen. 1. Reaktionsbedingungen und dargestellte Verbindungen. 2. Nebenprodukte bei Umsetzungen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. 3. Bestimmung von Säureamiden und Nitrilen mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. Bräuniger H., Spangenberg K.), Pharmazie, 1957, 12, № 6, 335—338; № 7, 411—413; № 8, 488—491 (нем.)

1. Изучены условия образования $2,4$-$(NO_2)_2C_6H_3$-NRR' (I), $[2,4$-$(NO_2)_2C_6H_3NH]_2R$ (II), $2,4$-$(NO_2)_2C_6H_3OR$ (III) и $[2,4$-$(NO_2)_2C_6H_3O]_2R$ взаимодействием $2,4$-$(NO_2)_2C_6H_3F$ (IV) с аминами и фенолами. Приведены данные о влиянии на течение р-ции: конц-ии реагентов, т-ры, р-рителей, воды, pH, заместителей в ядре ароматич. амина и пространственных затруднений. К р-ру 2 *мэкв* амина или фенола в 10 *мл* ацетона прибавляют р-р 2 ммолей $NaHCO_3$ в 5 *мл* воды и 2,5 ммоля IV, нагревают при 60°, охлаждают и подкисляют 60%-ной CH_3COOH; в-во очищают кристаллизацией из CH_3OH, ацетона или $HCON(CH_3)_2$ или при помощи ионообменных смол. Описанным способом получены следующие I (указаны R, R', выход в %, т. пл. в °C): H, C_6H_5, 96,5, 160 (везде т-ры плавления исправлены); H, α-нафтил, 93,9, 197; H, β-нафтил, 95,95; 174; H, *о*-C_6H_4COOH, 89,2, 270; H, *м*-C_6H_4-$COOH$, 84,2, 262—263; *п*-C_6H_4COOH, 81, 312—313; H, *п*-$C_6H_4SO_3H$, 41,3, 130; H, *м,п*-$C_6H_3(OH)COOH$, 80, 237; H, *п*-$C_6H_4COOC_2H_5$, 92,3, 141—142; H, *п*-$C_6H_4SO_2$-NH_2, 91,7, 226—227; H, *п*-$C_6H_4SO_2NHCOCH_3$ (Ia), 93,4, 232; H, *п*-$C_6H_4SO_2NHCONH_2$, 78,8, 191; H, *п*-$C_6H_4SO_2$-$NHCSNH_2$, 62,5, 200—201; H, *п*-$C_6H_4SO_2NHC(=NH)NH_2$, 94,6, 278—279; H, *п*-$C_6H_4SO_2NHCH(CH_3)_2$, 61,5, 192; H, *п*-пиридил-(2)-аминосульфонилфенил, 97,5, 251; H, *п*-тиазолил-(2)-аминосульфонилфенил, 72,5, 281—282; H, *п*-4-метилтиазолил-(2)-аминосульфонилфенил, 83,8, 245—246; H, *п*-5-этилтиодиазолил-(2)-аминосульфонилфенил, 86,7, 207—208; H, 3,4-диметилизоксазолил-(5)-аминосульфонилфенил, 73,8, 204; H, 2,4-диметилпиримидил-(6)-аминосульфонилфенил, 78,9, 153—154; C_2H_5, C_2H_5, 94,1, 79—80; H, C_3H_7, 93,6, 95; H, *изо*-C_3H_7, 89, 94—95; C_3H_7, C_3H_7, 78,5, 95; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 75, 94,5; H, C_4H_9, 52,3, 90—91; H, *изо*-C_4H_9, 62,6, 80; *изо*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, 52,5, 111,5; H, *изо*-C_6H_{13}, 35,5; 45—46; H, $C_{18}H_{37}$, 80,4, 64; NRR' = пиперидил-1, 97,5, 93; H, $C_6H_5CH_2$, 97,2, 117,5; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 75, 147; H, 4-$NH_2CH_2C_6H_4SO_2NH_2$ (Iб), 98,2, 196; H, $C_6H_5CH_2CH_2$, 95,8, 158; CH_3, $C_6H_5CHOHCHCH_3$, 49,9, 101; следующие II (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): *п*-C_6H_4, 96,6, 289; 4,4'-$C_6H_4C_6H_4$, 96,8, 347—348; остаток пиперазина, 95,7, 253; следующие III (указаны R, выход в %, т. пл. в °C): *о*-$C_6H_4NO_2$, 98,4, 136; *м*-$C_6H_4NO_2$, 93,5, 136; *п*-$C_6H_4NO_2$, 90,2, 116—117; *о*-C_6H_4CHO, 86,8, 112; *п*-C_6H_4CHO, 92,2, 106,5; *о*-$C_6H_4COOC_6H_5$, 52,3, 64—65. Синтезирован также *бис*-2,4-динитрофениловый эфир резорцина, выход 90,5%, т. пл. 191—192°. 2,4-Динитрофенилацетамид получен действием $(CH_3CO)_2O$ на 2,4-динитрофениламин в присутствии $HClO_4$, выход 77,4%, т. пл. 156°. Описанный метод, помимо идентификации аминов и фенолов, позволяет разделять смеси аминов. Смесь 4-$H_2NCH_2C_6H_4SO_2NH_2$ и 4-$H_2NC_6H_4$-$SO_2NHCOCH_3$ (по 2 ммоля) растворяют в 10 *мл* ацетона, добавлением 5 *мл* буфера доводят pH до 3, прибавляют 30 капель IV и нагревают 20 мин.; в осадке — Ia; при подщелачивании фильтрата Na_2CO_3 получают Iб. В аналогичных опытах при pH 4, 5 и 8 осадок состоит из смеси Ia и Iб, которые могут быть разделены хроматографией на бумаге.

А. Травин

2. Показано, что при взаимодействии IV с сульфаниламидом (V) в водн. CH_3OH в присутствии $NaHCO_3$ получаются 2,4-динитрофенилбензолаты V, этилового эфира аминобензойной к-ты, сульфанилмочевины и ацетилсульфаниламида, а также III $R = CH_3$. При применении в качестве р-рителей диоксана, ацетона или диметилформамида вместо III, $R = CH_3$ образуется III, $R = H$, очищаемый лучше всего хроматографированием на Al_2O_3.

Л. Щукина

3. При постепенном добавлении 0,05 моля амида или нитрила к кипящему р-ру или взвеси 0,06 моля $LiAlH_4$ в эфире или тетрагидрофуране и последующем кипячении (24 часа) образовались соответствующие амины, которые нагреванием с IV в ацетоне превращены в следующие производные I (перечислены исходное в-во, R и R' в I или продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C): CH_3CONH_2, H, C_2H_5, 56, 113; ацетанилид, C_2H_5, C_6H_5, 53, 113; бензамид, H, $C_6H_5CH_2$, 31,7, 116; 2,5-дикетопиперазин, N,N'-*бис*-(2,4-динитро-

фенил)-пиперазин, 36,6, 250; CH_3CN, H, C_2H_5, 49,3, —; C_4H_9CN, H, C_5H_{11}, 25,2, 81; $C_6H_5CH_2CN$, C_6H_5, C_2H_5, 44,3, 158. А. Берлин

21409. О реакциях с солями пирилия. I. Нитрование *симм*-**трифенилбензола. Димрот, Брёйнингер, Нёйбауэр. II. Ароматические нитросоединения из солей пирилия. Димрот, Нёйбауэр, Мёлленкамп, Остерло** (Über Reaktionen mit Pyryliumsalzen. I. Die Nitrierung von symm. Triphenylbenzol. Dimroth Karl, Bräuninger Georg, Neubauer Gerald. Reaktionen mit Pyryliumsalzen. II. Aromatische Nitroverbindungen aus Pyryliumsalzen. Dimroth Karl, Neubauer Gerald, Möllenkamp Heinz, Oosterloo Gerd), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1634—1637, 1668—1672 (нем.)

I. Описан новый способ синтеза мононитропроизводных 2,4,6-замещ. гомологов бензола общей ф-лы $RC{=}CHCR'{=}CHCR''{=}CNO_2$ (I) взаимодействием CH_3NO_2 (II) с солями пирилия $RC{=}CHCR'{=}CHCR''{=}O^+X^-$ (III). Последние получают известным способом (J. prakt. Chem., 1935, **144**, 13) в виде тетрахлорферратов (IIIв), которые превращают затем в тетрафторбораты (IIIб) или перхлораты (IIIв). Показано, что получаемое при прямом нитровании *симм*-трифенилбензола соединение, которому ранее было ошибочно приписано строение 1,3-дифенил-5-(4'-нитрофенил)-бензола (Z. phys. Chem., 1923, **105**, 245; Ber., 1929, **62**, 2836), идентично с I ($R = R' = R'' = C_6H_5$) (Ia). К отфильтрованному р-ру 10,7 *г* IIIб ($R = R' = R'' = C_6H_5$); в 1 *л* горячего абс. спирта прибавляют суспензию 2,6 *г* влажного 85%-ного $NaCH_2NO_2$ (IV) (приготовленного из II и C_2H_5ONa) в 30 *мл* абс. спирта, добавляют еще такое же кол-во IV в спирте, нагревают ($\sim$100°, 15 мин.) и разбавляют водой; получают 7 *г* Ia, т. пл. 144—145° (из *изо*-C_3H_7OH). К р-ру 32 *г* IIIб ($R = R' = R'' = C_6H_5$) в 200 *мл* II прибавляют по каплям горячий р-р $(CH_3)_3COK$ (из 6,3 *г* K и 320 *мл* *трет*-C_4H_9OH), кипятят 45 мин., фильтруют и разбавляют горячей водой до появления мути; получают Ia, выход 85%. Смесь 22 *г* IIIв ($R = R' = R'' = CH_3$) и 100 *мл* II нагревают до растворения, прибавляют по частям теплый р-р 8,5 *г* NaOH в 100 *мл* абс. спирта, нагревают непродолжительное время, выливают в большое кол-во воды и извлекают петр. эфиром I ($R = R' = R'' = CH_3$) (Iб), выход 80%, т. пл. 41—42°. К р-ру 20 *г* Ia в 300 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют суспензию 270 *г* $SnCl_2$ в 400 *мл* лед. CH_3COOH, насыщают сухим HCl, прибавляют небольшое кол-во Sn и 55 *мл* конц. HCl, кипятят 3 часа при размешивании и пропускании HCl, фильтруют и выливают в 5 *л* воды; получают 2,4,6-трифениланилин, выход 65—75%, т. пл. 136—137°. Аналогично из Iб получают мезидин.

II. Р-р 80 *г* сухого IIIa ($R = R' = R'' = C_6H_5$) в 3,5 *л* кипящей воды, содержащей немного лед. CH_3COOH, обрабатывают 125 *мл* 40%-ной HBF_4 и осадок извлекают по частям 550 *мл* кипящей лед. CH_3COOH; получают IIIб ($R = R' = R'' = C_6H_5$), выход 80%. Аналогично получают другие IIIб и IIIв, которые превращают описанным выше способом в следующие I и соответствующие им амины (указаны R, R', R'', т. пл. IIIa, IIIб и IIIв в °C, выход I в %, т. пл. в °C, выход амина в %, т. пл. амина в °C): C_6H_5, CH_3, C_6H_5, 205, 236—240, 273, 51, 131—132, —, —; C_6H_5, C_6H_5, CH_3, 175, —, 268—270, 48, 96—97, 45, 117—119; C_6H_5, C_6H_5, $(CH_3)_3C$, 139—140, 253—256, —, 44, 96—97, —, —; C_6H_5, C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 260, 215—218, 224, 58, 126—127, 95, 120,5—121,5; 4-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, 4-$CH_3C_6H_4$, 258, 228—233, 278—280, 56, 140—141,5, 95, 86—87; C_6H_5, C_6H_5, 4-ClC_6H_4, 276, 219—221, 239, 72, 164—164,5, 98, 147—148; C_6H_5, C_6H_5, 4-BrC_6H_4, 279—280, —, 220—225, 64, 157—157,5, 100, 173—173,5; C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 225—227, 235—238, 257—259, 53,5, 114—116, 60, 139—140; C_6H_5, C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$, 255—257, 207—209, 235—236, 40, 119—120, 58, 121—122; C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 223—225, 243—245, 236—237, 33,5, 115—116, 97, 160—162; 4-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 4-$CH_3OC_6H_4$, 264—265, 262—263, 258,5—259, 67, 150, 76, 139—140; 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 4-$CH_3OC_6H_4$, 269—270, 303—305, 289—290, 60, 124—126, 54, 154—156. А. Травин

21410. О расщеплении α-**аминонитрилов алюмогидридом лития. Направление восстановления в сторону реакции расщепления с помощью хлористого алюминия. Ле-Ни, Велварт** (Sur la coupure des α-aminonitriles par l'hydrure de lithium et d'aluminium. L'orientation de la réduction au moyen de chlorure d'aluminium vers la réaction de coupure. Le Ny Geneviève, Welvart Zoltan), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 4, 434—436 (франц.)

Восстановление $RCR'(R'')CN$ (всюду R = N-пиперидил) с помощью $LiAlH_4$ протекает до $RCR'(R'')CH_2NH_2$ (I). Эту р-цию можно направить в сторону гидрогенолиза с образованием $RCHR'R''$ (II), усилив электрофильный характер восстановителя добавкой $AlCl_3$. Эфирный р-р α-аминонитрила прибавляют к эфирному р-ру смеси эквимолекулярного кол-ва $LiAlH_4$ с добавкой $AlCl_3$. I и II извлекают в аппарате Сокслета и разделяют перегонкой. Перечислены R', R'', число молей $AlCl_3$ (на 1 моль $LiAlH_4$), выход I в %, выход II в %: $R'R'' = (CH_2)_5$, 0, 80, —; $R'R'' = (CH_2)_5$, 1,1, —, 72; C_6H_5, H, 0, 80, —; C_6H_5, H, 1,1, 34, 37; C_3H_7, H, 0, 38, —; C_3H_7, H, 1,1, —, 63; H, H, 0, 80, —. В последнем случае даже избыток $AlCl_3$ не приводит к гидрогенолизу. Е. Караулова

21411. 1-[(2-диалкиламиноэтокси)-фенил] - 2 - аминопропанолы-1. Мелцер, Льюис (1-[(2-dialkylaminoethoxy)phenyl]-2-amino-1-propanols. Meltzer Robert I., Lewis Arnold D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 612—617 (англ.)

При поисках фармакологически активных соединений получен ряд 2-(или 4)-$CH_3CH(NR'R'')CHOHC_6H_4$-$OCH_2CH_2NR_2$ (I), где $R = CH_3$ или C_2H_5, R' и R'' = H, алкил или аралкил, или $NR'R'' = NC_4H_8O$ (морфолил), двумя путями: а) 2-(или 4)-$CH_3CH_2COC_6H_4OH$ (II) превращают в 2-(или 4)-$CH_3CH_2COC_6H_4OCH_2CH_2NR_2$ (III); бромирование III до 2-(или 4)-$CH_3CHBrCOC_6H_4OCH_2$-CH_2NR_2 (IV) удалось осуществить только при *o*-III, $R = CH_3$ (IIIa), с образованием *o*-IV, $R = CH_3$ (IVa), из которого получены $CH_3CH(NR'R'')COC_6H_4OCH_2$-$CH_2NR_2$ (V) (орто-изомеры) и гидрированы в *o*-I; б) из III получают 2-(или 4)-$CH_3C({=}NOH)COC_6H_4OCH_2$-$CH_2NR_2$ (VI), последние гидрируют до V, $R' = R'' = H$ (Va), и далее в I, $R' = R'' = H$ (Ia). Основание (OE) IVa легко циклизуется в $2\text{-}C_6H_4COCH(CH_3)$-$N(CH_3)_2(Br)CH_2CH_2O$ (VII). Восстановительным алкилированием Ia посредством C_6H_5CHO (VIII) (H_2, Pt) получают I, $R' = H$, $R'' = CH_2C_6H_5$ (Iб); метилированием с помощью CH_2O и HCOOH (IX) превращают Iб в I, $R' = CH_3$, $R'' = CH_2C_6H_5$ (Iв); аналогично Va переводят в I, $R' = R'' = CH_3$ (Iг). Из Ia действием H_2 на Pt в ацетоне (X) синтезируют I, $R' = H$, $R'' =$ *изо*-C_3H_7 (Iд); применяя CH_3CHO (XI) вместо X получают сначала смесь I, $R' = H$, $R'' = C_2H_5$ (Ie), и I, $R' = R'' = C_2H_5$ (Iж), затем Iж; из Ie удалось выделить в чистом виде только *п*-Ie ($R = CH_3$). R_2NCH_2-CH_2Cl (XII) [из 1 моля хлоргидрата (ХГ)] в C_6H_6 прибавляют к теплой смеси II и 1 *экв* Na в 5-кратном объеме спирта, размешивают 1 час, кипятят 2—4 часа, фильтрат выпаривают в вакууме, эфирный р-р

остатка промывают 10%-ным NaOH, эфирный слой экстрагируют 6 н. HCl и конц. HCl, кислый экстракт подщелачивают и эфиром извлекают **III**, выход 30—50%; в случае **XII**, R = C_2H_5, выход > 70%. Для **III** приводятся R, положение заместителей, т. кип. ОЕ в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. бромгидрата (БГ) в °С (р-ритель): CH_3, 2 (**IIIa**), 107—109/0,06, 1,5182, 116,5—117,5 [изо-C_3H_7OH (**XIII**)]; C_2H_5, 2, 126—128, 0,5, 1,5124, 100,5—102,5 (**XIII**); CH_3, 4, 117/0,15 (т. пл. 39—41°), 1,5303, 151—152 [абс. сп. (**XIV**)]; C_2H_5, 4, 137/0,4, 1,5221 (27°), 146—147 (**XIV**). К 1,09 моля **IIIa** в 1,2 *л* CH_3OH при 10—20° прибавляют 1,09 моля Br_2 в 1,2 *л* · CH_3OH 20 мин. при облучении электролампой в 300 *вт*, размешивают 1 час при 15°, прибавляют ~5 *мл* **X**, отгоняют р-ритель до ~600 *мл*, охлаждением выделяют БГ **IVa**, выход 30—60%, т. пл. 167—168° (из **XIV**). К 3,7 моля CH_3NH_2 в 100 *мл* C_6H_6 при т-ре от —12 до —17° прибавляют 0,066 моля БГ **IVa**, размешивают при 2° 4 часа, оставляют на ~12 час. при ~20°, удаляют избыток CH_3NH_2 при 100 *мм* и 40° (т-ра бани), экстрагируют разб. HCl, подщелачивают, экстрагируют эфиром, экстракт выпаривают досуха, вновь растворяют в эфире, HCl (газом) осаждают дихлоргидрат (ди-ХГ) *o*-V, R = R′ = CH_3, R″ = H, выход 7%, т. пл. 180—181° (из **XIII + XIV**). 0,26 моля БГ **IVa** прибавляют к 9,2 моля HNC_4H_8O при < 35°, размешивают 6 час., нагревают до 90° и размешивают ~12 час., охлаждая до ~20°, прибавляют 1 *л* эфира, фильтрат упаривают при 1 *мм* и 50° (т-ра бани), остаток экстрагируют эфиром, HBr (газом) осаждают ди-БГ **V**, R = CH_3, NR′R″ = NC_4H_8O, выход 60%, т. пл. 207,5—209° (из сп.). 0,2 моля БГ **IVa** прибавляют 15 молей $(C_2H_5)_2NH$ (**XV**) при 25—28°, размешивают ~12 час., от фильтрата отгоняют избыток **XV** при 1 *мм* и 45° (т-ра бани), остаток растворяют в 200 *мл* эфира, осаждают ди-БГ V, R = CH_3, R′ = R″ = C_2H_5 (**Vб**), выход 33%, т. пл. 173—175° (из **XIII**). Горячий р-р 0,24 моля БГ **IVa** в 900 *мл* **XIV** прибавляют к 1,33 моля $(CH_3)_2NH$ в 300 *мл* **XIV** при < 10°, размешивают до достижения ~20° и еще 2 часа, отгоняют р-ритель, прибавляют 200 *мл* 5 н. NH_4OH и 300 *мл* эфира, из эфирного слоя отгоняют фракцию с т. кип. 127—130°/0,6 *мм*, растворяют в **XIII**, HCl (газом) выделяют ди-ХГ **V**, R = R′ = R″ = CH_3, т. пл. 193—195° (из **XIII**). Гидрированием **Vб** в водн. р-ре на 10%-ном Pd/C (КАТ) при 100° и 70 *ат* получают ди-БГ *o*-Iж, R = CH_3, т. пл. 216,5—217,5° (из **XIV** + эф.). Аналогично синтезируют соли *o*-Iг и *o*-Iж (перечисляются **I**, R, соль, т. пл. в °С): Iг, CH_3, ди-ХГ, 216—217; **Iг**, C_2H_5, ди-ХГ, 195—197,5; Iж, C_2H_5, ди-БГ, 183,5—186. К 76 *г* БГ **IVa**, 500 *мл* воды со льдом и 4 *л* эфира прибавляют 100 *мл* 20%-ного NaOH, слои разделяют как можно скорее, водн. слой экстрагируют эфиром, из экстракта через 5 дней выделяется 37,5 *г* **VII**, т. пл. 202—204°. В 0,6 моля **III** в 550 *мл* смеси **XIV** + эфир (2 : 5) при охлаждении льдом пропускают 0,8 моля HCl, постепенно прибавляют 0,9 моля C_4H_9ONO, поддерживая кипение размешивают при ~20° 2,5 часа, получают ХГ **VI**, выход ~100% [перечисляются R, положение заместителей, т. пл. в °С (р-ритель)]: CH_3, 2, 192—192,5 (**XIV**); C_2H_5, 2, 166,5—167,5 (**XIV**); CH_3, 4, 216—217 (**XIV**); C_2H_5, 4, 177—180 (**XIV** + CH_3OH). 0,38 *г* ХГ **VI** и 1,15 моля HCl в 1 *л* **XIV** гидрируют на 11 *г* КАТ при ~70 *ат*, остаток после выпаривания р-рителя разбавляют водой до 1 *л*, прибавляют еще 11 *г* КАТ и продолжают гидрирование, фильтрат выпаривают досуха (в других случаях концентрируют, подщелачивают, экстрагируют C_6H_6 или эфиром), получают **Ia** [перечисляются R, положение заместителей, т. пл. ОЕ и соли в °С (р-ритель)]: CH_3, 2, 65—66 (эф.); ди-ХГ, 246—247,5 (CH_3OH); C_2H_5, 2, —, ди-ХГ, 197—198 (**XIV**); CH_3, 4, 97,5—98 (бзл.), ди-БГ, 109—112 (**XIII + XIV**); C_2H_5, 4, 70—71, —, — (технич. гексан). 10 ммоля **Ia** и 11 ммоля **VIII** в 50 *мл* **XIV** прибавляют к восстановленным 0,2 *г* PtO_2 в 25 *мл* **XIV**, гидрируют встряхиванием с H_2, к фильтрату прибавляют избыток конц. HCl или HBr, выделяют соли **Iб** [перечисляются R, положение заместителей, соль, т. пл. в °С (р-ритель)]: CH_3, 2, ди-ХГ ($3H_2O$), 111—113 (C_4H_9OH + вода); C_2H_5, 2, ди-БГ, 198—199 (**XIV**); CH_3, 4, ди-ХГ, 233—235 (**XIV**); C_2H_5, 4, ди-ХГ, 225,5—227 (**XIV** + CH_3OH). Метилированием **Iб** CH_2O и **IX** получают **Iв** (перечисляются те же показатели): C_2H_5, 2, ди-ХГ, 202—204 (**XIII** + эф.); CH_3, 4, ди-ХГ, 196,5—198 (**XIII**). 0,02 моля ОЕ **Ia**, 0,2 моля 98—100%-ной **IX** и 0,25 моля 40%-ного CH_2O нагревают 3 часа при 120° и 3 часа при 145°, прибавляют 6 *мл* HCl, выпаривают в вакууме при ~100° досуха, прибавляют конц. HCl, вновь выпаривают досуха, получают ди-ХГ *n*-**Iг** [приводятся R, т. пл. в °С (р-ритель)]: CH_3, 255,5—257 (**XIV** + CH_3OH); C_2H_5, 229,5—232 (**XIV** + CH_3OH). 0,02 моля **Ia** в 50 *мл* **XIV** и 0,05 моля **XI** гидрируют на 0,02 *г* PtO_2 при ~20°, прибавляют еще 0,05 моля **XI**, гидрируют далее, фильтрат упаривают, остаток экстрагируют **XIII**, подкислением HCl или HBr выделяют соль *n*-**Iж** [приводятся R, соль, т. пл. в °С (р-ритель)]: CH_3, ди-ХГ, 210—212 (**XIII + XIV**); C_2H_5, ди-БГ, 214—215 (**XIV**). Аналогично, но без вторичного прибавления **XI** и гидрирования получают ди-ХГ *n*-**Ie**, R = CH_3, выход 25—30%, т. пл. 243,5—244,5° (из **XIV** + CH_3OH). 0,2 моля **Ia** и 0,025 моля **X** гидрируют над Pt (2 *г* PtO_2 восстановлено в 25 *мл* **XIV**), выпаривают досуха, получают **Iд** [перечисляются R, положение заместителей, т. пл. соли в °С (р-ритель)]: CH_3, 2, ди-ХГ, 183—184 (**XIII**) (ОЕ, т. пл. 72,5—73.5° [из технич. гексана)]: C_2H_5, 2, ди-ХГ, 210.5—212 (**XIII + XIV**); CH_3, 4, ди-БГ, 175,5—176,5 (**XIII —XIV**) [ОЕ, т. пл. 87—87,5° (из бзл.)]; C_2H_5, 4, ди-БГ, 118—121 (**XIII**). В. Скородумов

21412. Новый синтетический метод приготовления N,α - диметил - 2 - метоксифенэтиламина. Танака, Сэки (N, α-Dimethyl-2-methoxyphenethylamihe の新合成法. 田中一限, 赤羅也), 薬學雜誌, Якугаку дзсси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 310—311 (японск.; рез. англ.)

Предложен новый метод синтеза N,α-диметил-2-метоксифенэтиламина (I). К р-ру 52 *г* 2-пропениланизола в 400 *мл* лед. CH_3COOH добавляют понемногу 200 *г* Pb_3O_4 (~40°, 2 часа), перемешивают 1 час при 40°, разбавляют водой, отгоняют в вакууме р-ритель, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира кипятят 3 часа с 500 *мл* 20%-ной H_2SO_4, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 1-(2′-метоксифенил)-пропанон-2 (II), выход 42%, т. кип. 125—130°/14 *мм*; семикарбазон, т. пл. 157—159°. К 30 *г* амальгамы Al в 200 *мл* спирта при перемешивании добавляют р-р 32,8 *г* II в 19 *г* CH_3NO_2 в 100 *мл* спирта, нагревают 2—3 часа на водяной бане, фильтруют, отгоняют спирт, подкисляют, промывают эфиром, подщелачивают, извлекают эфиром, разгонкой выделяют I, выход 80%, т. кип. 130—133°/15 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 129—130° (из изопропанола-ацетона, 1 : 5). Л. Яновская

21413. Исследование в области синтеза арилалкиламинов. I. Синтез α-метил-2-метоксифенэтиламинов. II. Синтез 1-(2-метоксифенил)-пропанона-2. Хории, Цудзи, Инои (Arylalkylamine 類の合成研究. 第1報. α-Methyl 1-2-methoxyphenethylamine 類の合成. 第2報. 1-(2-Methoxyphenyl)-2-propanone の合成. 堀井善一, 辻二郎, 猪居武), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 248—251; 252—255 (японск.; рез. англ.)

I. В связи с высоким стимулирующим действием α-метил-2-метоксифенэтиламинов на симпатич. нервную систему получен ряд аминов типа *o*-$CH_3OC_6H_4$-$CH_2CH(NRR')CH_3$ (I), исходя из *o*-$CH_3OC_6H_4CH_2CHXCH_3$

(II), где X = Br (IIa), X = J (IIб). К 134 *г* 2-аллилфенола в 120 *г* 20%-ного NaOH при 55—60° за 30 мин. добавляют 189 *г* $(CH_3)_2SO_4$, перемешивают час при 60—70°, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 2-аллиланизол (II), выход 81—91%, т. кип. 69—70°/2 *мм*, приведен УФ-спектр (кривая и данные). Через 148 *г* II при 0° пропускают HBr до насыщения, на другой день разгонкой выделяют IIa (выход 60—79%), т. кип. 100—102°/2 *мм*; аналогично получен IIб, выход 74%, т. кип. 116—118°/7 *мм*. 0,1 моля IIa нагревают (100—110°, 6 час.) с 0,5 моля NH_3 или 0,2—0,3 моля аминов, получают I (даны R, R′, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C хлоргидрата): H, H, 30, 103/5, 111; H, CH_3, 40, 100/5, 129; H, C_2H_5, 18, 115/7, 155; H, $CH(CH_3)_2$, 18, 136/14, 168; H, $(CH_2)_3CH_3$, 20, 130/7, 129; H, $CH_2CH(CH_3)_2$, 25, 136/10, 134; H, $(CH_2)_5CH_3$, 24, 153/6, 108; CH_3, CH_3, 20, 123/10, 154; C_2H_5, C_2H_5, 14, 125/6, 123; —$(CH_2)_5$—, 15, 150/7, 197; —$(CH_2CH_2OCH_2CH_2)$—, 23, 152/7, 178. 50 *г* IIa нагревают с 90 *г* 20%-ного метанольного NH_3 аналогично вышеописанному, получают I (R = R′ = H), выход 30%, и *бис*-(α-метил-2-метоксифенэтиламин), выход 6%, т. кип. 215—218°/5 *мм*, дает два хлоргидрата с т. пл. 251° и 212—214°; кроме того, образуется 19 *г* 2-пропиланизола, т. кип. 65—75°/2 *мм*, дан УФ-спектр. I (R = H, R′ = CH_3) получен также восстановительным аминированием 1-(2′-метоксифенил)-пропанона-2, приведены УФ- и ИК-спектры продукта.

II. Проведено сравнительное изучение способов получения RCH_2COCH_3 (I) (всюду R = *o*-$CH_3OC_6H_4$) — исходного для синтеза α-метил-2-метоксифенэтиламинов — путем гидролиза и декарбоксилирования $RCH(CN)COCH_3$ (II); конденсацией RCH_2COCl (III) с $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$ (IV) с последующим гидролизом и декарбоксилированием или р-цией III с $(CH_3)_2Cd$ и, наконец, путем окисления 2-пропениланизола (V) надуксусной или надмуравьиной к-той с последующим гидролизом или превращением ацетильного производного псевдонитрозита V $RCH{=}C(NO_2)CH_3$ (VI) с последующим восстановительным гидролизом посредством Fe-HCl. Наилучшие результаты дали первый и второй способы. 136 *г* RCHO, 200 *мл* CH_3OH, 97,5 *г* 40%-ного CH_2O нагревают до 65° и добавляют по каплям 120 *г* 50%-ного NaOH, нагревают 1 час при 70°, получают RCH_2OH (VII), выход 80%, т. кип. 100—101°/2 *мм*. 138 *г* VII смешивают при 5° с 155 *г* $SOCl_2$, нагревают 2 часа при 50°, получают RCH_2Cl (VIII), выход 75—79%, т. кип. 88—89°/4 *мм*, т. пл. 29—30°. К кипящему р-ру 17 *г* KCN в 14 *мл* воды добавляют по каплям 31 *г* VIII в 50 *мл* спирта, кипятят 2 часа, получают RCH_2CN (IX), выход 81—93%, т. кип. 114°/3 *мм*, т. пл. 68,5°. Кипятят 37 *г* IX в 88 *мл* этилацетата с $NaOC_2H_5$ (из 7,5 *г* Na и 100 *мл* безводн. спирта), получают II, выход 84%, т. кип. 142—144°/4 *мм*, т. пл. 84—85°. 18,9 *г* II и 100 *мл* конц. HCl нагревают при 100° 10 час., извлекают эфиром, получают I, выход 58%, т. кип. 103—105°/3 *мм*, характеризован УФ-спектром; семикарбазон, т. пл. 154—155°. 136 *г* фенилацетата добавляют за 20 мин. к плаву 186 *г* $AlCl_3$ и 36 *г* NaCl при 200°, нагревают при 240—250° 10 мин., обрабатывают конц. HCl и водой, отгоняют с паром, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 2-оксиацетофенон (X), выход 47%, т. кип. 101—101,5°/15 *мм* и 4-оксиацетофенон, выход 10%, т. пл. 115°, из X и $(CH_3)_2SO_4$ в 20%-ном NaOH получен $RCOCH_3$ (XI), выход 65%, т. кип. 242—243°. По р-ции Вильгеродта из 70 *г* XI, 40 *г* S, 85 *г* морфолина (кипячение 2 часа) получен продукт (выделен извлечением $CHCl_3$), после гидролиза которого (кипячением 12 час. с 600 *мл* 50%-ной H_2SO_4) получена RCH_2COOH (XII), выход 60%, т. пл. 121°. XII получена также с выходом 55% гидролизом IX кипячением со смесью 65%-ной H_2SO_4 и лед. CH_3COOH. Действием на XII $SOCl_2$ в C_6H_6 (5°) приготовлен III, выход 95%, т. кип. 152°/20 *мм*. 92 *г* III в сухом C_6H_8 смешивают при охлаждении с 196 *г* IV в C_6H_6, кипятят 1 час, разлагают 10%-ной H_2SO_4, разгонкой выделяют $RCH_2COCH(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 184—185°/2 *мм*, который кипятят с 300 *г* лед. CH_3COOH и 5 *г* конц. H_2SO_4 3 часа и получают I, выход 67%. К $CdCl_2$ (из CH_3MgJ и 5,52 *г* $CdCl_2$) в C_6H_6 добавляют р-р 9,3 *г* III в C_6H_6, нагревают 1 час при 50°, разлагают 20%-ной H_2SO_4, получают I, выход 54%. К смеси 10 *г* V, 150 *мл* эфира, 16 *г* $NaNO_2$, 40 *мл* воды при 0° добавляют 60 *мл* 20%-ной H_2SO_4, перемешивают при 5° 3 часа, получают псевдонитрозит, т. пл. 119° (разл.; из водн. ацетона). К 10 *г* псевдонитрозита в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют каплю конц. H_2SO_4, по прекращении р-ции разбавляют эфиром, получают $RCH(COOCH_3)CH(NO_2)CH_3$ (XIII), выход 65%, т. кип. 157—158°/4 *мм*. Р-р 3 *г* XIII в 20 *мл* эфира перемешивают 3 часа с 100 *мл* 30%-ного KOH, получают VI, выход 87%, т. пл. 48—49° (из сп.). К 250 *г* VI, 500 *г* порошка Fe, 5 *г* $FeCl_2$ в 1 *л* воды за 7 час. добавляют 500 *мл* конц. HCl, отгоняют с паром, извлекают эфиром, получают I, выход 59%. К 10 *г* V в 20 *г* лед. CH_3COOH при 40° медленно добавляют 10 *г* 30%-ной H_2O_2, нагревают 3 часа при 40°, подщелачивают, извлекают эфиром, остаток после удаления эфира кипятят 3 часа с 20 *мл* спирта и 100 *мл* 15%-ной H_2SO_4, получают I, выход 32%; аналогично I получен из V при использовании 80%-ной HCOOH и H_2O_2, выход 34%. VI получен также с выходом 63% конденсацией RCHO с нитроэтаном в присутствии лед. CH_3COOH и CH_3COONH_4 (кипячение 3 часа).

Л. Яновская

21414. Синтез некоторых солей 3-окси-3-фенилпропилсульфония. Сульфониевые аналоги «Артана» (тригексифенидила) и «патилона» (тридигексэтилйодида). **Уэйсс, О'Донохью** (Synthesis of certain 3-hydroxy-3-phenylpropylsulfonium salts. Sulfonium analogs of artane (trihexyphenidyl) and pathilon (tridihexethyl iodide). Weiss Martin J., O'Donoghue Maurice D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4771—4776 (англ.)

Реакцией $RSCH_2CH_2C(OH)(R')C_6H_5$ (**Ia—д**; где **а** $R = CH_3$, $R' = C_6H_{11}$; **б** $R = CH_3$, $R' = C_4H_9$; **в** $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$; **г** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5CH_2$; **д** $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_{11}$) с R″X синтезированы биологич. активные соли 3-окси-3-фенилпропилсульфония ($X^-RR''S^+CH_2CH_2C(OH)(R')C_6H_5$ (**IIa—к**) (перечисляются R, R′ и R″X): **а** CH_3, C_6H_{11}, CH_3J, **б** C_2H_5, C_7H_{11}, CH_3J; **в** CH_3, C_6H_{11}, $CH_2{=}CHCH_2J$; **г** CH_3, C_6H_{11}, $CH{\equiv}CCH_2Br$: **д** C_2H_5, C_6H_{11}, C_2H_5J; **е** CH_3, C_6H_{11}, $C_6H_5CH_2Br$; **ж** C_2H_5, C_6H_{11}, $CH{\equiv}CCH_2Br$; **з** CH_3, C_6H_{11}, *n*-$ClC_6H_4COCH_2Br$; **и** CH_3, C_6H_5, CH_3J; **к** C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, CH_3J. [При р-ции **Ia** с *н*-C_3H_7J, *н*-C_4H_9J или *н*-$C_5H_{11}J$ в эфире или без р-рителя неожиданно получается йодид (выход 32, 43 и 56% соответственно, т. пл. 139—143° (из абс. сп.)], а с $C_6H_5COCH_2Br$ в ацетоне — бромид (выход 10%, т. пл. 179° [разл.; из CH_3OH)] 3-циклогексил-3-окси-3-фенилпропилдиметилсульфония. **Iб** с CH_3J образует с 33%-ным выходом $(CH_3)_3SJ$, т. пл. 208° (разл.). Исходные β-метил-(**III**) (т. кип. 110—115°/1,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5687) и β-этил-[т. пл. 47—47,5° (из CH_3OH)]-меркаптопропиофеноны синтезированы взаимодействием соответствующих пропионитрилов с C_6H_5MgBr. **III** при р-ции с CH_3J дает йодид 2-бензоилэтилдиметилсульфония, выход 100%, т. пл. 131—132°. К $C_6H_{11}MgBr$ (из 0,4 моля $C_6H_{11}Br$ и 0,4 *л* эфира) приливают по каплям 0,33 моля **III** в 0,2 *л* эфира, размешивают 18 час., добавляют 45 *г* NH_4Cl в 150 *мл* воды, из эфирного слоя получают **Ia**, выход 32%, т. кип. 150°/0,9 *мм*. Аналогично получают I (указаны выход в % и т. кип. в °C/*мм*): **Iб**, 50, 130/0,25; **Iв**, 44, т. пл. 109°; **Iг**, 29, 157—158/0,3; **Iд**, 34, 182—185/2. **Ia—д** с избытком R″X в эфире, ацетоне, CH_3OH или без р-рите-

ля оставляют на несколько дней и получают **II** (указаны выход в % и т. пл. в °С): **IIа**, 77, 138—140 (из абс. сп.); **IIб**, 46, 116,5 (из CH_3OH-эф.); **IIв**, 70, 107—108 (из абс. сп.); **IIг**, 58, 118—118,5 и 145 (из CH_3OH-эф.); **IIд**, 77, 112—113 (из $CH_3COC_2H_5$); **IIе**, 30, 121,5 (из ацетона-эф.); **IIж**, 21, 104—106 (из сп.-эф.); **IIз**, 27, 120—122 (из абс. сп.); **IIи**, 81, 142 (из CH_3OH); **IIк**, 71, 115,5 (из CH_3OH-эф.). Д. Витковский

21415. **Исследование сульфидов и дисульфидов. Сообщение XVIII. Окисление *п*-фенилендисульфида. Леандри, Паллотти** (Ricerche sui solfuri e disolfuri. Nota XVIII. Ossidazione di *p*-fenilen-disolfuri. Leandri Giuseppe, Pallotti Maria), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1169—1079 (итал.)

В отличие от дисульфидов (ДС) типа RSSR, дающих при окислении несимметричные сульфонсульфиды (СС) типа $RSSO_2R$, ДС типа RSC_6H_4SR', симметричные и несимметричные замещенные, в тех же условиях дают соответствующие дисульфоксиды (ДСО) $RSOC_6H_4SOR'$ (в 2 стереоизомерных формах) даже при наличии NO_2 в конечной фенильной группе; исключение составляют полинитропроизводные, дающие СС. Структура продуктов р-ций установлена сравнением с изомерными СС, полученными синтезом. Дифенил-*п*-фенилендисульфид (**I**) синтезирован р-цией р-ра 11 *г* C_6H_5SH (**II**) в 10%-ном NaOH и диазораствора (из 20,1 *г* *п*-аминодифенилсульфида (**III**), 6,9 *г* $NaNO_2$ в виде 20%-ного р-ра, 26 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды) (60°), т. пл. 82° (из сп.). Метилфенил-*п*-фенилендисульфид (**IV**) получен действием 1,3 моля $(CH_3)_2SO_4$ на 1 моль *п*-меркаптодифенилсульфида (**V**) в 3 молях 10%-ного NaOH, т. кип. 187°/6 *мм*. **V** синтезирован аналогично **I** р-цией диазораствора **III** (из 20,1 *г*) и 24 *г* K-ксантогената в 80 *мл* воды (40°), с последующим омылением 5%-ным KOH (кипячение 1 час), т. кип. 150°/2 *мм*, т. пл. 46—47°. Фенил-4-нитрофенил-(**VI**), т. пл. 107° (из сп.), фенил-2,4-динитрофенил-(**VII**), т. пл. 171—172° (из сп.-диоксана), и фенил-2,4,6-тринитрофенил-(**VIII**)-*п*-фенилендисульфиды, т. пл. 170° (из сп.-диоксана), синтезированы р-цией 1 моля **V** и 1 моля соответственно 4-нитро-(**IX**), 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитро-(**X**)-хлорбензола в 15—30 *мл* спирта в присутствии конц. р-ра 1 моля NaOH (кипячение 6 час., 1 час и 10 мин.). Окислением 1 моля **I** 2 молями $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (20—25°) получены 2 стереоизомерных ДСО, разделенных дробной кристаллизацией, т. пл. 179—180° (из сп.) и 145—146° (из толуола + лигр.). Дифенил-*п*-фениленсульфонсульфид (**XI**) синтезирован р-цией 1 моля **II** в 4 молях 10%-ного NaOH и диазораствора из 1 моля *п*-аминодифенилсульфона (70—90°, 1 час), т. пл. 97° (из петр. эф.). При окислении **IV** аналогично **I** выделены 2 стереоизомерных ДСО, т. пл. 85—86° (из бзл.+ лигр.) и 70—76° (неочищ.). Метилфенил-*п*-фениленсульфонсульфид получен аналогично **XI** из *п*-аминофенилметилсульфона, т. пл. 90° (из лигр.); изомерный фенилметил-*п*-фениленсульфонсульфид синтезирован р-цией 1,3 моля $(CH_3)_2SO_4$ и р-ра 1 моля *п*-фенилсульфонилтиофенола (**XII**) в 3 молях 10%-ного NaOH, т. пл. 115° (из сп.). Окисление **VI** аналогично **I** привело к 2 стереоизомерным ДСО, т. пл. 222° (из сп.+ диоксан, 1 : 1) и 162—163° (из $CH_3COOC_2H_5$). $C_6H_5SO_2C_6H_4SC_6H_4NO_2$-4 получен конденсацией **XII** и **IX** аналогично **VI**, т. пл. 122° (из сп.-диоксана). $C_6H_5SC_6H_4SO_2C_6H_4NO_2$-4, т. пл. 133° (из сп.), синтезирован действием р-ра 3,2 *г* **II** в 150 *мл* 10%-ного NaOH на диазораствор 8 *г* 4-нитро-4′-аминодифенилсульфона и 19,4 *мл* р-ра нитрозилсерной к-ты, содержащего 10% $NaNO_2$ (~ 100°, 2 часа). Окисление **VII** аналогично **I** привело к смеси 2 в-в: $C_6H_5SO_2C_6H_4SC_6H_3(NO_2)_2$ (**XIII**), т. пл. 151° (из сп.+ + диоксан), и $C_6H_5SO_2C_6H_4SOC_6H_3(NO_2)_2$ (**XIV**), т. пл. 232° (из сп.+ диоксан). **XIII** синтезирован аналогично **VII** из **XII**. **XIV** получен окислением **XIII** 1 молем C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (~ 20°). Окислением **VIII** аналогично **I** получен $C_6H_5SO_2C_6H_4SC_6H_2(NO_2)_3$, т. пл. 157° (из сп.+ диоксан), который синтезирован также р-цией 1,98 *г* **X** в 25 *мл* спирта и 2 *г* **XII** в 20 *мл* спирта в присутствии 0,67 *г* $NaHCO_3$ (~ 80°, 1 час). Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 870. А. Сергеев

21416. **О некоторых производных цистеамина. Каваллини, Равенна** (Su alcuni derivati della cisteamina. Cavallini G., Ravenna F.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 3, 151—158 (итал.; рез. англ.)

С целью изучения изменения фармакологич. активности средств, предлагаемых для защиты от излучения и возможных гипотенсивных в-в, при изменении заместителей при N-атоме меркаптоэтиламина синтезированы $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2R$, где $R = N(C_2H_5)_2$ (**Iа**), NCH_2CH_2 (**Iб**), $NHCH_2CH_2OH$ (**Iв**), $NHCH_2CH_2Cl$ (**Iг**), $N(CH_2CH_2OH)_2$ (**Iд**) и $N(CH_2CH_2Cl)_2$ (**Iе**). При дебензилировании **Iв** и **Iг** действием Na в жидком NH_3 выделены $(HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2S)_2$ (**II**) и $(ClCH_2CH_2NHCH_2CH_2S)_2$ (**III**); в остальных случаях получаются неразделимые смеси. К 0,04 моля $C_6H_5CH_2SH$ и 18 *мл* 5,1%-ного CH_3ONa при ~ 20° по каплям прибавляют 0,04 моля $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, кипятят 30 мин., фильтрат упаривают досуха, остаток растворяют в 100 *мл* воды, подкисленной HCl, экстрагируют эфиром, водн. слой подщелачивают NaOH, извлекают эфиром, из эфирного экстракта получают **Iа**, выход 5,8 *г*, т. кип. 98—100°/0,1 *мм*; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 62—63° (очень гигроскопичен). 0,025 моля $C_6H_5CH_2SCH_2CH_2Cl$ (**IV**) по каплям прибавляют к смеси 0,05 моля $HNCH_2CH_2$, 5 *мл* безводн. CH_3OH и 0,027 моля K_2CO_3 при кипячении; через 3 часа получают **Iб**, выход 1,7 *г*, т. кип. 110—111°/0,4 *мм*. 0,27 моля **IV** в 200 *мл* абс. спирта, 0,27 моля $NH_2CH_2CH_2OH$ и 0,15 моля Na_2CO_3 кипятят 18 час., получают ХГ **Iв**, выход 22 *г*, т. пл. 127—129° (из *изо*-C_3H_7OH). 0,012 моля ХГ **Iв** и 0,14 моля $SOCl_2$ кипятят 1 час, получают ХГ **Iг**, выход 2 *г*, т. пл. 115—116° (из бзл.). Из 0,2 моля **IV**, 150 *мл* абс. спирта, 0,2 моля $HN(CH_2CH_2OH)_2$ и 0,09 моля Na_2CO_3 (10 *ат*, 100°, 16 час.) получают **Iд**, выход 13 *г*, т. кип. 167—170°/0,01 *мм*; оксалат (ОК), т. пл. 113° (из *изо*-C_3H_7OH). К 0,022 моля **Iд** в 20 *мл* $CHCl_3$ при 40° прибавляют 0,25 моля $SOCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$, нагревают 30 мин. при 70°, получают ХГ **Iе**, выход 3,5 *г*, т. пл. 101—102° (из диоксана-петр. эф.). К 0,047 моля ХГ **Iв** в 360 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,1 моля Na, избыток Na разрушают 5,35 *г* NH_4Cl, удаляют NH_3, остаток высушивают в вакууме, экстрагируют *изо*-C_3H_7OH, к экстракту прибавляют конц. H_2O_2 до отрицательной р-ции с нитропруссидом Na, прибавляют вычисленное кол-во $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в миним. кол-ве спирта, получают ОК **II**, выход 6,5 *г*, т. пл. 177—178° (из сп.). К 4 *г* ОК **II** в 80 *мл* воды прибавляют вычисленное кол-во водн. р-ра $CaCl_2$, нагревают до кипения, фильтрат выпаривают в вакууме при 40°, получают ХГ **II**, т. пл. 141—142°. К 0,019 моля основания **II** в 0,03 моля NC_5H_5 при ~ 20° прибавляют 0,035 моля $SOCl_2$, через 3 часа прибавляют еще 0,17 моля $SOCl_2$ и нагревают 30 мин. при 50°; через 12 час. избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, остаток обрабатывают 50 *мл* кипящего спирта, получают ХГ **III**, выход 5 *г*, т. пл. 215—216° (разл.). В. Скородумов

21417. **Перегруппировка Самюэля Смайлса и сходные с ней реакции. Найто, Домори** (Samuel Smiles 反應とその類緣反應について. 内藤武男, 堂森康三), 藥學研究, Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 1, 1—25 (японск.)

Обзор. Библ. 33 назв.

21418. Азотиобензолы. Леандри, Ребора (Sugli azo-tio-benzoli. Leandri Giuseppe, Rebora Pierluigi), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 503—509 (итал.)

Показано, что RN_2SR (I) (продукты р-ции ароматич. тиониламинов RNSO (II) с Na) являются S-аналогами азоксибензолов строения $RN{=}N(\rightarrow S)R$; в р-цию не вступают II со следующими R: *о*-, *м*- и *п*-$NO_2C_6H_4$, *п*-$C_6H_5COC_6H_4$ и $C_6H_5SO_2C_6H_4$. **Ia** ($R = C_6H_5$) синтезирован действием 3,2 *г* «атомарного» Na на 10 *г* C_6H_5NSO в 70 *мл* толуола (саморазогревание, затем кипячение 15 мин.), выход ~ 40%, т. кип. 137,5°/0,01 *мм*. Остальные I синтезированы аналогично с выходом ~40% и очищены: жидкие — перегонкой в вакууме, твердые — кристаллизацией из абс. эфира; перечисляются R, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C: *о*-C_7H_7, 126/0,01, —; *м*-C_7H_7, 132/0,01 —; *п*-C_7H_7, —, 48—50; *о*-анизил, —, 89—91; *п*-анизил, —, 46; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, —, 106—108; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, —, 66—68; *о*-ClC_6H_4, 148—140/0,01, —; *м*-ClC_6H_4, —, 45—47; *п*-ClC_6H_4, —, 61; *п*-BrC_6H_4, —, 107; *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, —, 96—98; *о*-$C_6H_5C_6H_4$, разл., —; *п*-C_6H_5-C_6H_4, —, 144—146. Нагреванием смеси **Ia** с 5-кратным кол-вом Zn-пыли (120°, 3 часа) получен азобензол (III), т. пл. 68°. III получен также при пропускании 10%-ного р-ра **Ia** в CCl_4 через колонку с Al_2O_3. При действии на **Ia** HCl и HBr выделены соответственно анилин (в виде хлоргидрата) и 2,4-диброманилин, который получен также р-цией **Ia** и Br_2. А. Сергеев

21419. Восстановление сульфохлоридов 2,3-диарилиндонов. Иванов, Кынчев (Върху редукцията на сулфохлоридите на 2,3-диарилиндоните. Иванов Ч. П., Кънчев Е. Д.), Годишник хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 1, 101—112 (болг.; рез. русск., англ.)

Показано, что при восстановлении 2-(*п*-хлорсульфофенил)-3-фенилиндона и 2-(*п*-хлорсульфофенил)-3-*п*-толилиндона (в спирте, большой избыток Zn, 60 или 20°) получаются соответственно, *п,п'-бис*-(3-фенилиндонил-2)-дифенилдисульфид, выход 90%, т. пл. 183—134° (из сп.), и *п,п'-бис*-(3-*п*-толилиндонил-2)-дифенилдисульфид, выход 83,7%, т. пл. 165—167° (из сп.). Предположение об образовании промежуточных легкоокисляющихся 2-(*п*-меркаптофенил)-3-фенилиндона и соответственно 2-(*п*-меркаптофенил)-3-*п*-толилиндона (выделить которых не удалось) доказывают получением их бензоильных и карбоксиметильных производных. Приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C: 2-(*п*-бензоилтиофенил)-3-фенилиндон, 30, 111—112; 2-(*п*-карбоксиметилтиофенил)-3-фенилиндон, 85, 151—151,5, и 2-(*п*-бензоилтиофенил)-3-*п*-толилиндон, 8,8, 123—125. И. Матвеева

21420. Изучение производных флуорена. VIII. Синтез 2,3-дизамещенных флуоренов. Исикава, Хаяси (フルオレン誘導體の研究. 第8報. フルオレンの2,3-ジ置換誘導體の合成.石川延男,林茂助),有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 4, 202—206 (японск.)

9,1 *г* 2-аминофлуорена (I) в 90 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* пиколина бензоилируют 8,4 *г* C_6H_5COCl при 35—40°, затем кипятят 15 мин. и получают 2-бензамидофлуорен (II), выход 89%, т. пл. 215—216° (из лед. CH_3COOH). К кипящей смеси 54 *г* I, 95 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ в 400 *мл* лед. CH_3COOH за 20 мин. добавляют 41 *г* CH_3COONa, кипятят 15 мин., разбавляют теплой водой, получают 2-*п*-толуолсульфамидофлуорен (III), выход 92%, т. пл. 161—161,5° (из лед. CH_3COOH). Аналогично I бензоилируют 2-амино-3-нитрофлуорен (IV) и 2-амино-7-нитрофлуорен (V) и получают соответственно 2-бензамидо-3-нитрофлуорен (VI), т. пл. 201—202° (из лед. CH_3COOH), и 2-бензамидо-7-нитрофлуорен (VII), т. пл. 275—277° (разл.; из C_6H_5Cl). Нитрование 15 *г* **II** в 150 *мл* лед. CH_3COOH посредством 4 *мл* HNO_3 (*d* 1,41) при т-ре 53—60° в течение 15 мин. дало смесь нитропродуктов с общим выходом 92%, фракционной кристаллизацией из лед. CH_3COOH выделены IV, выход 64,4%, и V, выход 19,5%, идентичные вышеполученным. Нитрование III в тех же условиях (30—48°, затем 50°, 30 мин.) дало смесь нитропроизводных, выход 97%, гидролиз которой конц. H_2SO_4 (10—25°) дал смесь нитрофлуоренов, разделенную кристаллизацией из лед. CH_3COOH на 2-амино-3-нитрофлуорен (VIII), т. пл. 201—202°, и 1-нитро-2-аминофлуорен (IX), т. пл. 168—170°. 2,3 *г* VIII в 50 *мл* лед. CH_3COOH диазотируют (0,8 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* конц. H_2SO_4), диазосоединение разлагают по Зандмейеру в присутствии 4 *г* Cu_2Cl_2 при 70° и затем при 90° (10 мин.) разбавляют водой, получают 2-хлор-3-нитрофлуорен (X), выход 70%, т. пл. 116—117° (из лигр.). Смесь 1,5 *г* X, 30 *мл* спирта, 4,5 *г* $SnCl_2$ и 5 *мл* конц. HCl кипятят 30 мин., добавляют 20 *мл* 25%-ной H_2SO_4, осадок кипятят с 5%-ной H_2SO_4 и выделяют 2-хлор-3-аминофлуорен (XI) разб. NH_4OH, выход 69%, т. пл. 181—182° (из разб. сп.). 0,5 *г* XI ацетилируют (1 час, кипячение с $(CH_3CO)_2O$ и лед. CH_3COOH), получают 0,5 *г* 1-хлор-2-ацетаминофлуорена, т. пл. 201—202° (из сп.). По р-ции Зандмейера из диазотированного VIII и KJ (25°, 30 мин., до 95° 15 мин., при 95° 15 мин.) получен 2-йод-3-нитрофлуорен (XII), выход 89%, т. пл. 124,5—125° (из сп.). Восстановление XII аналогично X приводит к 3-аминофлуорену (XIII). Приведены УФ-спектры II—XIII. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 1273. Л. Яновская

21421. Синтез 7,8-бензонафто-(1',2'—3,4)-флуорена. Бyу Хой, Сен-Рюф (A synthesis of 7:8-benzonaphtho (2':1'-3:4) fluorene. Buu-Hoï Ng. Ph., Saint-Ruf G.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3806—3807 (англ.)

Показано, что образование 7,8-бензонафто-(1',2'-3,4)-флуорена (I) (т. пл. 285°) при циклодегидратации (ЦД) 1,2,3,4-тетрагидро-3,1'-нафтилметилен-4-оксофенантрена (II) происходит за счет примеси изомерного 1-кетона к 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксофенантрену (III) — исходному соединению для синтеза II. ЦД чистого II приводит лишь к 7,8-бензонафто-(2',1'-3,4)-флуорену (IV), т. пл. 147° (РЖХим, 1955, 37273), т. пл. 138—139°). 7 *г* III (т. пл. 69°, получен из α-2-нафтилмасляной к-ты и H_2SO_4) конденсируют в спирт. р-ре с 5,6 *г* α-нафтальдегида в присутствии нескольких капель 30%-ного KOH (~12 час.), выход II 6 *г*, т. пл. 173° (из сп.). 5,5 *г* II в 100 *мл* безводн. ксилола и 4 *г* P_2O_5 кипятят 30 час., выливают в воду; из фракции 285—290°/0,4 *мм* выделяют дипикрат (V), т. пл. 175° (из бзл.), из которого добавлением NH_4OH осаждают 1 *г* IV, т. пл. 147° (из сп.-бзл.). Продукт ЦД II (т. пл. 152—153°) растирают с циклогексаном (VI) и выделяют 0,1 *г* I, т. пл. 286—287° (из бзл.). Из остатка по упаривании VI выделяют 1,2 *г* V. И. Лев

21422. Синтез 3-нитронафтола-3. Вудкок, Клифорд (Synthesis of 3-nitro-2-naphthol. Woodcock D., Clifford D. R.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4139—4141 (англ.)

3-нитронафтол-2 (I) получен восстановлением β-нафтола (II) в 5,6,7,8-тетрагидро-II (III) H_2 над скелетным Ni (IV) с последующим нитрованием III в 3-нитро-III (V) и обработкой V бромсукцинимидом (VI), при которой образуется монобромпроизводное $C_{10}H_{10}O_3NBr$ (VII), дающее после отщепления HBr I. I идентифицирован восстановлением метилового эфира I (VIII) в 3-метоксинафтиламин-2 (IX). Попытка дегидрирования V действием Br_2 привела к образованию 1-бром-V (X). 200 *г* II восстанавливали H_2 (2 часа, 200°, 33 *ат*) в присутствии 5 *г* IV, экстрагировали эфиром, фильтровали и извлекали 2 н. NaOH; получено 106 *г* III, т. кип. 120—122°/2,5 *мм*, т. пл. 58—61° (из петр.

эф.). Нитрование III с помощью N_2O_4 по ранее описанному методу (Thoms, Kross, Arch. Pharm., 1927, 265, 336) дало 27% V, т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH); ацетильное производное V (XI), т. пл. 102—103°. 2,5 *г* XI в 40 *мл* CCl_4, 3,8 *г* **VI** и 0,12 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ кипятили 4 часа, фильтровали, отгоняли в вакууме CCl_4, остаток кипятили 15 мин. с 30 *мл* CH_3OH и 3 *г* безводн. CH_3COOK, выливали на лед. осадок растирали с лед. CH_3COOH, полученный **VII**, т. пл. 131—133°, экстрагировали эфиром, эфир удаляли, остаток кипятили 3 часа с 40 *мл* спирта и 15 *мл* HCl (*d* 1,2) и выливали в воду, получали I, т. пл. 103—104° (из петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 97—98°; **VIII**, т. пл. 81—82° (из петр. эф.); 0,5 *г* **VIII** в 10 *мл* CCl_4 восстанавливали H_2 над **IV**, получен **IX**, т. пл. 107—108° (из водн. CH_3OH). 1 *г* **V** обрабатывали 0,5 *мл* Br_2 (при 100° до прекращения выделения HBr и 30 мин. при 180°) и экстрагировали эфиром **X**, т. пл. 129,5—130° (из эф.-петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 96—97°. X получен также добавлением 0,3 *мл* Br_2 к 1 *г* V в 10 *мл* лед. CH_3COOH и разбавлением через час водой.

Г. Крюкова

21423. **Влияние анеллирования в *о*-оксиазосоединениях. Вейсс-Берг, Вицингер** (Zum Anellierungseffekt bei *o*-Hydroxy-azokörpern. Weiss-Berg Ellinor, Wizinger R.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 4, 1056—1059 (нем.)

Найдено, что 1-окси-2-арилазонафталины (I) имеют более глубокую окраску, чем изомерные им 2-окси-1-арилазонафталины (II). Анеллирование бензольного цикла вызывает у II слабый батохромный, у I — значительный гипсохромный сдвиг окраски. 2-(2′,4′-динитробензолазо)-нафтол-1 получен нагреванием р-ров 3,2 *г* β-нафтохинона (III) и 4 *г* 2,4-динитрофенилгидразина (IV) в лед. CH_3COOH (~ 120°, 0,5 часа), т. пл. 274—275° (разл.; из нитробензола); 2-(2′,4′,6′-тринитробензолазо)-нафтол-1 получен аналогично из 3,2 *г* III и 5 *г* тринитрофенилгидразина (V) (10 мин.) с последующей частичной отгонкой CH_3COOH, т. пл. 236—237° (разл.; из HCOOH). Аналогично из 4,2 *г* фенантренхинона (VI) и 4 *г* IV синтезированы 9-окси-10-(2′,4′-динитробензолазо)-фенантрен, т. пл. 324—325° (разл.; из толуола), и из 4,2 *г* VI и 4,8 *г* V 9-окси-(2′,4′,6′-тринитробензолазо)-фенантрен, т. пл. 284° (разл., из толуола + петр. эф.).

А. Сергеев

21424. **Сульфирование 1-нафтиламина «процессом спекания». Манабэ, Хияма, Дэхара** (ベーキング法によるα−ナフチルアミンのスルホン化. 眞鍋修, 檜山八郎, 出原正孝), **工業化學雜誌**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1061—1066 (японск.)

Изучено влияние условий р-ции на общий выход и состав аминонафталинсульфокислот (I) из кислой сернокислой соли 1-нафтиламина (II) при нагревании выше т-ры плавления (процесс спекания). Превращение II в I при нагревании при 179° при обычном давлении в токе CO_2 (3 *мл/мин*) проходит медленно, для достижения выхода 90% необходимо время ~ 9 час.; при 14—23 *мм* процесс несколько ускоряется (86,38% за 3 часа; 90,76% за 5 час.), однако дальнейшее снижение давления вновь замедляет процесс (92,99% I за 6 час. при 1,2 *мм*). Состав I во всех случаях определен хроматографически. В вышеописанных случаях I состоит из 1,4-(основной компонент), 1,7- и 1,2-изомеров. При проведении процесса в вакууме (1 *мм*) превращение II в I проходит также при т-рах ниже т-ры плавления II (при 150° за 6 час. получено 53,94% I), в этом случае образуются только 1,4- и 1,2-изомеры I. При нагревании II (179°) в запаянной трубке по достижении выхода I 5,6—6% устанавливается равновесие между I и II. Проведение процесса при обычном давлении и высокой т-ре приводит к образованию 1,4-, 1,7- и 1,2-изомеров I, а также α,α′-динафтиламина. Добавки щавелевой к-ты благоприятствуют образованию I из II при проведении р-ции в вакууме (3—10 *мм*), в этом случае помимо 1,4-, 1,7-(уменьшенное по сравнению с обычным кол-во), 1,2-(увеличенное по сравнению с обычным кол-во)-изомеров I образуются дисульфокислоты (III) 1-аминонафталина. Скорость превращения II в I увеличивается при нагревании до 179° (ток CO_2 3 *мл/мин.*) в присутствии избытка H_2SO_4 тем больше, чем больше соотношение $H_2SO_4 : II$, аналогично наблюдаемому ранее при сульфировании анилина (Alexander, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1274; 1947, 69, 1599; 1948, 70, 1274); в этом случае помимо 1,4-, 1,7- и 1,2-изомерных I образуются 1,5-, 1,6- и 1,3-изомерных I, а также смесь III. При нагревании (179°, 5 *мм*) средней сернокислой соли 1-нафтиламина образуются 1,4-(основной компонент) и 1,2-изомеры I. Нагревание (180—181°, 1 час) нафтионовой к-ты (IV) с 97,6% H_2SO_4 приводит к образованию смеси 1,5-, 1,6-, 1,3-, 1,7- и 1,2-изомеров I и III. При нагревании IV с 1-нафтиламином (179—180°, 3 часа) частично образуется 1,2-изомер I. В тех же условиях при нагревании IV с анилином образуются дисульфокислоты анилина, сульфаниловая к-та, ортаниловая к-та, 1,2-изомер I, N-фенил-1-нафтиламиносульфоновая к-та (?), нафтиламин, дифениламин. При нагревании 1,2-изомер I не изомеризуется. На основании полученных результатов обсужден механизм «процесса спекания».

Л. Яновская

21425. **Нуклеофильное замещение сульфогруппы β-нафтохинонсульфокислоты аминогруппой нафтиламина и его сульфокислот. Сообщение 2. Влияние сульфогруппы на химические реакции. Баман, Шривер, Краус** (Nukleophile Substitution der Sulfonsäuregruppe der β-Naphthochinonsulfonsäure durch die Aminogruppe von Naphthylaminen und deren Sulfonsäuren. 2. Mitteilung: zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe auf chemische Reaktionen. Bamann Eugen, Schriever Karl, Kraus Christine), Arch. Pharmazie, 1957, **290/162**, № 7, 334—338 (нем.)

При взаимодействии горячего водн. р-ра 6,2 *г* Na-соли 4-сульфонафтохинона-1,2 (I) с α- и β-нафтиламинами (2,8 *г* в 45%-ном спирте) или с изомерными нафтиламиносульфокислотами (1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 2,1; 2,5; 2,6; 2,7; 2,8) (горячий насыщ. р-р 4,9 *г* Na-соли в воде) получены соответствующие 4-нафтиламино- или 4-(сульфонафтиламино)-нафтохиноны-1,2, образование которых связано с отщеплением сульфогруппы в I. Высказано мнение, что аналогичной р-цией объясняется возникновение окраски при действии света на водн. р-ры нафтиламинов и их сульфокислот. Фотометрич. измерение скорости образования красителей показывает, что наиболее реакционноспособными являются незамещ. амины. Наличие сульфогруппы тормозит р-цию тем более, чем ближе она расположена по отношению к аминогруппе, что объясняется нуклеофильным механизмом замещения. Красители, полученные при р-ции I с изомерными нафтиламинсульфокислотами, разделены электрофорезом. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 16042.

Я. Штейнберг

21426. **Ароматизация дивинилацетилена. Котляревский И. Л., Занина А. С., Липович В. Г.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4—5, 90—99

Пропускание смеси паров дивинилацетилена (I) с H_2 (разбавитель) при 500° и времени контакта 85 сек. над активированным C приводит к получению ароматич. углеводородов (АУ) с выходом 7%. Ароматизация I над 20%-ной Cr_2O_3-Al_2O_3 (разбавитель H_2) при 500° ведет к получению АУ с выходом до 34%. При ароматизации смеси ацетилена и I на регенерированном Cr_2O_3-Al_2O_3 при 500° и времени контакта 85 сек.

получено до 42% АУ (выделены C_6H_6, нафталин и антрацен), а на нерегенерированном катализаторе до 85% АУ ($^1/_3C_6H_6$, остальное стирол и его полимеры). Использование в качестве катализатора Al_2O_3 при 500° (ацетилен в качестве разбавителя) приводит к получению АУ с выходом до 55%; как и в случае Cr_2O_3-Al_2O_3 в этом случае получены высококипящие продукты конденсации, вероятно, содержащие антрацен. Максим. выход АУ (41%) при контакте смеси I с N_2 на карбиде кальция получен при 630°. При 400—550° над Al_4C_3 ароматизация практически не протекает; также не протекает ароматизация I без катализаторов.

Г. Швехгеймер

21427. Приготовление 9,10-дигидро-9,10-дихлорантрацена и его свойства. Нагаи, Танабэ (-9,10-ジヒドロ.アントラセン -9,10-ジクロリドの生成ならびにその性質. 永井芳男, 田邊正士), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 294—296 (японск.)

Хлорирование антрацена (I) 1 молем Cl_2 в CS_2 при 0° приводит к образованию нестойкого 9,10-дихлор-9,10-дигидроантрацена (II) (выделен при т-ре —15°), который быстро разлагается с выделением HCl и образованием 9-хлорантрацена (III) (снята кинетика разложения II в III при 0 и 15°). При проведении хлорирования I при 15° получен только III, выход 97%. При использовании 2 молей Cl_2 при 0° в реакционной смеси, помимо 9,9,10-дихлорантрацена, выход 92,8%, обнаружены III и продукты полихлорирования, по-видимому, 9,10,10-тетрахлор-9,10-дигидроантрацен, 2,3,9,10-тетрахлор-9,10-дигидроантрацен и продукт разложения последнего — 2,9,10-трихлорантрацен. Л. Яновская

21428. Изучение антрахиноновых красителей. I. Синтез 1-(4′-оксифенил)-аминоантрахинона. Такэкава, Като, Мабути, Курано (1-(4′-オキシフェニル)アミノ. アントラキノンの合成. 武川康男, 加藤信八郎, 馬淵道夫, 蔵野亘弘), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 595—596 (японск.)

Осуществлен синтез 1-(4′-оксифенил)-аминоантрахинона (I). 11,2 *г* 1-аминоантрахинона (II), 10 *г* *n*-хлорнитробензола, 0,6 *г* Cu 5,3 *г* Na_2CO_3, 2,1 *г* CH_3COONa и 80 *г* $C_6H_5NO_2$ кипятят 3 часа, получают 1-(4′-нитрофенил)-аминоантрахинон (III) выход 81%, т. пл. 311° (испр., из *o*-дихлорбензола). Смесь 5 *г* III, 21 *г* кристаллич. сульфида Na и 150 *г* спирта нагревают на водяной бане 1 час, спирт отгоняют, получают 1-(4′-аминофенил)-аминоантрахинон (IV) выход 94%, т. пл. 206—206,5° (испр., из сп.). 2 *г* IV в 20 *г* конц. H_2SO_4 + 40 *г* льда диазотируют при 1° 0,53 *г* $NaNO_2$, через 30 мин., добавляют сульфамовой к-ты, затем 40 *г* конц. H_2SO_4 и нагревают при 130° 15 мин., добавляют 20 *г* воды, осадок отделяют, извлекают спиртом 3 часа, получают I, выход 50%, т. пл. 245—246° (испр.; после хроматографии на Al_2O_3). По р-ции Зандмейера нагреванием диазотированного II с р-ром Cu_2Br_2 получают 1-бромантрахинон (V), выход 84%, т. пл. 191—192° (из $C_6H_5NO_2$). Попытки конденсации V с *n*-аминофенолом (кипячение 9 час. в *o*-дихлорбензоле с Cu_2Cl_2 и CH_3COONa) привели к восстановлению V до антрахинона (VI), который с выходом 73% образуется также при р-ции в аналогичных условиях между V и пирогаллолом. Л. Яновская

21429. Диеновые реакции с хинизаринхиноном. Инхоффен, Муксфельдт, Коппе, Хейман-Трозин (Dien-Reaktionen mit Chinizarinchinon. Inhoffen Hans Herloff, Muxfeldt Hans, Koppe Volker, Heimann-Trosien Jost), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1448—1455 (нем.)

В развитие прежних исследований (РЖХим, 1957, 57421) изучались диеновые р-ции хинизаринхинона (I). Из I и 1-ацетоксибутадиена-1,3 (II) получен аддукт (III), который также образовался из тетрацендихинона (IV) и II. Строение III доказано расщеплением на антрахинон и фталевую к-ту при кипячении с 25%-ным р-ром KOH в CH_3OH при пропускании воздуха, а также превращением в 5,12-диокситетраценхинон (V) при нагревании (295°). Аналогично, при конденсации I с 1-метоксибутадиеном-1,3 (VI) образовался аддукт (VII), который при нагревании (10 мин., 210°) дал хинизарин (VIII), а из IV и VI получен

III R=OCOCH₃
IX R=OCH₃
VII OCH₃

аддукт (IX). Из I *цис-транс*-1,4-диацетоксибутадиена-1,3 (X) образовался 1,4-диацетокси-1,4,4a,12a-тетрагидро-IV (XI), превращенный далее в V, 1,4-диацетокси-1,4-дигидро-V (XII) и в 5a-ацетокси-11a-бром-5a,11a-дигидро-IV (XIII). Последний также получен из IV. Аналогично I превращен в 4a-ацетокси-9a-бром-4a,9a-дигидро-I (XIV). Приведены данные УФ-спектров синтезированных в-в, а также кривые УФ-спектров VIII и XII. К 1 *г* I при 0° прибавлен р-р 5 *г* II в 10 *мл* C_6H_6; через 24 часа, после хроматографирования на Al_2O_3 выделен III, выход 70%, т. пл. 190° (из CH_3OH). Смесь 1,5 *г* IV, 5 *мл* II и 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревали 5 час. при 100°; после охлаждения и отделения V получено 62% III. Из 460 *мг* I и 5 *мл* VI в 6 *мл* C_6H_6 (4 часа, 20°) образовался VII, выход 73%, т. пл. 19[illegible]° (из CH_3OH). Аналогично, из 130 *мг* IV и 2 *мл* VI в 10 *мл* лед. CH_3COOH (12 час., 20°) получен IX, выход 72%, т. пл. 203° (из CH_3OH), при взаимодействии 625 *мг* I и 4,8 *г* X в 5 *мл* C_6H_6 (1 час, 50°) образовался XI, выход 80%, т. пл. 333° (из хлф.-петр. эф.; при ~19[illegible]° становится красным, при ~ 230 — темно-красным. При кипячении (30 мин.) с 2 н. KOH в CH_3OH XI дал 61% V. К р-ру 50 *мг* XI в 5 *мл* лед. CH_3COOH при 70—80° прибавлен 1 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa в лед. CH_3COOH; после хроматографирования продукта р-ции на силикагеле выделен XII, выход 86%, т. пл. 333°. К р-ру 10 *мг* XI в насыщ. р-ре $(CH_3COO)_2Pb$ в лед. CH_3COOH при 0° прибавлен р-р 40 *мг* Br_2 в лед. CH_3COOH и через 10 мин. смесь вылита в воду; получен XIII, выход 78%, т. пл. 211—216° (из петр. эф.; при 220° затвердевает и > 300° возгоняется). В тех же условиях XIII образовался из IV с выходом 73%. Аналогично, I превращен в XIV, выход 33%, т. пл. 157° (из бал.-петр. эф.). При действии на XIV дитионита Na, KOH в CH_3OH или в условиях диеновой р-ции с II образовался VIII, т. пл. 193° (из лед. CH_3COOH). Все т-ры плавления исправлены. А. Берлин

21430. Синтез динитро- и дибромантантронов и их структура. Хасимото, Като (ジニトロおよびジブロム. アントアントロンの合成と構造. 橋本春吉, 加藤信八郎), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 443—445 (японск.)

Нитрование 7 *г* антантрона в 210 *г* конц. H_2SO_4 при 5° добавлением в течение 40 мин. 6,5 *г* KNO_3 с последующим перемешиванием (5°, 20 мин., 5—20°, 20 мин. и 20°, 2 часа) привело к смеси 4,10 (I) и 2,4-динитроантантрона (II) выход 94%. Восстановлением 8 *г* суспензии смеси I и II в небольшом кол-ве воды р-ром 19,5 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 200 *мл* воды (~20°, 1 час. ~100° 3 часа) дало смесь 4,10-(III) и 2,4-диаминоантантрона (IV), выход 96%. Благодаря различной растворимости в 85%-ной H_2SO_4 III и IV разделены, выход III 61% (нерастворим), из маточного р-ра разбавлением водой до 75%-ной конц. H_2SO_4 выделен IV, выход 34%. 1,01 *г* III в 20 *г* конц. H_2SO_4 диазотируют (0,44 *г* $NaNO_2$,

10 *мл* конц. H_2SO_4, 1 час. 5°), на другой день выливают в воду, осадок обрабатывают Cu_2Br_2-HBr (из 3 *г* кристаллич. $CuSO_4$, 2,5 *г* NaBr, 16 *мл* воды, 19 *г* HBr (*d* 1,38), 1,5 *г* порошка Cu) при 5° 2 часа, при ~ 20° 3 часа, на другой день при 90° 30 мин. получают 4,10-дибромантантрон (V), выход 25%, идентичный ранее описанному. Конденсация **V** с 1-аминоантрахиноном в $C_6H_5NO_2$ в присутствии CuO и Na_2CO_3 дала *бис*-(1-атрахиноииламино)-антантрон, который при обработке $AlCl_3$ (4 : 1, 180°, 6 час.) дал соответствующий карбазол. Аналогично **V** из **IV** получен 2,4-дибромантантрон, выход 31%, который дает 2,4-*бис*- (1-антрахиноиламино)- антантрон и далее соовeтствующий карбазол. 0,5 моля β-нафтиламина конденсируют по Клайзену с 0,5 моля C_6H_5CHO и получают бензилиден-β-нафтиламин (VI), выход 94,2%, т. пл. 101°. 1/3 моля VI в $CHCl_3$ бромируют при 10—15°, добавляют 1/3 моля C_5H_5N и затем еще 1/3 моля Br_2, добавляют безводн. спирт, кипятят 2 часа, фильтруют, нейтрализуют NH_4OH, получают 1,6-дибром-2-аминонафталин (VII), выход 76,3%, т. пл. 122°. 0,2 моля **VII** диазотируют в HCl (к-та) обычным путем при 0° и диазосоединение превращают по Барберу (J. Chem. Soc., 1943, 79) в 1,6-дибром-2-нафтонитрил, который без очистки гидролизуют кипячением (24 часа) с водой — конц. H_2SO_4 — лед. CH_3COOH (1 : 2 : 4) и получают 1,6-дибром-2-нафтоиновую к-ту (VIII), т. пл. 249°. При кипячении VIII с $SOCl_2$ и CH_3OH (7 час.) образуется метиловый эфир VIII (IX), выход 95,8%, т. пл. 99°. 15 *г* **IX** и 10 *г* CuO нагревают 3 часа при 170—180°, извлекают ацетоном, получают диметиловый эфир 6,6'-дибром-1,1'-бинафтил-2,2'-дикарбоновой к-ты (**X**), выход 54%, т. пл. 222—223°. Омыление **X** (H_2O-H_2SO_4-CH_3COOH, кипячение 4 часа) дало с колич. выходом 6,6'-дибром-1,1'-бинафтил-2,2'-дикарбоновую к-ту (**XI**), т. пл. 340° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). При нагревании **1,1** *г* **XI** с 35 *г* хлорсульфоновой к-ты (55°, 30 мин.) получен с колич. выходом 2,8-дибромантантрон (**XII**), т. пл. > 430°; **XII** дает 2,8-*бис*-(1'-антрахиноиламино)-антантрон. Л. Яновская

21431. К изучению фурановых соединений VIII. Селективное гидрирование этиленовой связи α,β-непредельных фурановых альдегидов и кетонов в присутствии никеля Ренея. Пономарев А. А., Тиль З. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1075—1078

α,β-Непредельные фурановые альдегиды или кетоны быстро гидрируются над скелетным Ni под давлением в соответствующие предельные соединения, получаемые с хорошими выходами; так, 20 *г* фурфурилиденметилизобутилкетона в 75 *мл* абс. спирта гидрированы в течение 1 часа над 2,5 *г* скелетного Ni при 60 *ат* и 20° в 1-(α-фурил)-5-метилгексанон-3, выход 15,35 *г*, т. кип. 111—112°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, d_4^{20} 0,9706. Аналогично получены 1-(α-фурил)-3-фенилпропанон-3, выход 81,4%, т. кип. 161—163°/8,5 *мм*, т. пл. 40°, и (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1-(α-фурил)-7-метилоктанон-3 76, 26, 117—118/1,5, 1,6338, 0,9532; 3-(α-фурил)-пропаналь, 52, 81—82/17, 1,4765, —; 1-(α-фурил)-бутанон-3, 80—87, 94—96/15, 1,4710, 1,0323; семикарбазон (СК), т. пл. 141—142°; 1-(α-фурил) пентанон-3, 72—75, 88—89/10, 1,4698, 1,0105, и 1-(α-фурил)-гексанон-5, 72, 94—96/2, 1,4705, —; СК, т. пл. 119—120°. Сообщ. VII см. РЖХим, 1957, 57502. Д. Витковский

21432. К изучению фурановых соединений. IX. Синтез и гидрирование третичных γ-фурилалканолов. Пономарев А. А., Тиль З. В., Пешехонова А. Д., Решетов В. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1369—1374

Реакцией 1-(α-фурил)-бутанона-3 (I), 1-(α-фурил)-5-метилгексанона-3 (II) или 1-(α-фурил)-гексанона-5 (III) с RMgX синтезированы фурановые спирты α-$C_4H_3O \cdot CH_2CH_2C(OH)(CH_3)R$ (**IVa — д**, где **а** R = C_2H_5, **б** R = C_3H_7, **в** R = *н*-C_4H_9, **г** R = *изо*-C_4H_9, **д** R = *изо*-C_5H_{11}) и **1-(α-фурил)-5-метилгексанол-5 (IVe), IVa — д** гидрированы над скелетным Ni или Ni на кизельгуре в соответствующие тетрагидрофурановые спирты α-$C_4H_7OCH_2CH_2C(OH)CH_3R$ (**Va — д**), причем в результате циклизации части исходных спиртов образуются 2-этил-(**VIa**), 2-пропил-(**VIб**), 2-*н*-бутил- (**VIв**), 2-изобутил- (**VIг**) и 2-изоамил- (**VIд**)-2-метил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонаны. К эфирному р-ру RMgX постепенно приливают 1 моль смеси **I** и **III** в эфире и выделяют **IV** обычным способом (здесь и далее указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): **IVa**, 87,5, 81—83/2, 92—95/5, 1,4787, 0,9942; **IVб**, 86,7, 113—114/8, 1,4756, 0,9793; **IVв**, 66,8, 114—116/3,5, 120,5—121,5/6, 1,4746, 0,9683; **IVг**, 66,3, 115—117/5, 1,4708, 0,9649; **IVд**, 80,1, 130—132/7, 1,4730, 0,9575; **IVe**, 63,8, 96—98/2,5, 1,4731, 0,9774. Гидрируют **IVa — д** в спирте при 120° и 50—100 *ат* над ~ 5% катализатора и разгонкой выделяют продукт р-ции (показатели те же): **Va**, 68,9, 114—115/9,5, 1,4608, 0,9629; **Vб**, 76, 129—131/10, 1,4622, 0,9551; **Vв**, 35, 115—117/2,5, 124—126/6, 1,4604, 0,9407; **Vг**, 67,4, 130—132/10, 1,4612, 0,9431; **Vд**, 48, 135—137/6, 1,4610, 0,9327; **VIa**, 23,7, 102—104/45, 1,4443, 0,9614; **VIб**, 16, 84—86/10, 1,4466, 0,9499; **VIв**, 41,3, 99—101/10, 1,4490, 0,9399; **VIг**, 14,3, 90—93/10, 1,4470, 0,9340, или **VIд**, 36, 107,5—109,5/10, 1,4483, 0,9304. Д. Витковский

21433. Исследования в области диазафуранов. Леандри, Паллотти (Ricerche sui diaza-furani. Leandri Guiseppe, Pallotti Maria), Ann. chimica, 1957, 47 № 4, 376—384 (итал.)

Замещенные бензонитрилы RC_6H_4CN конденсируются с бензонитрилоксидом (I) в эфирном или эфирно-диоксановом р-рах (~5 дней, 20°), образуя 3-фенил-5-арилдиазафураны общей ф-лы $N{=}C(C_6H_4R)ON{=}C(C_6H_5)$ (II), выход которых определяется характером и положением R. *п*-$CH_3OC_6H_4CN$ не реагирует с I. Этим путем получены следующие II [указаны R, выход в % и т. пл. в °С (из сп.)]: H, 12—13, 108; *м*-CH_3O, 12, 77; *о*-CH_3O, 2,5, 53—54; *м*-CH_3, 10, 74—75; *п*-CH_3, 0,6—0,7, 117—118; *м*-Cl, 5—5,5, 102—103; *п*-Cl, 4—4,5, 121—122; *м*-Br, 6—6,5, 108—109; *п*-Br, 4—4,5, 122; *м*-$C_6H_5SO_2$, 6,5—7, 148; *п*-$C_6H_5SO_2$, 21,5—22; 181—182; *о*-NO_2, 0,6, 84—85; *м*-NO_2, 19—20, 145—146; *п*-NO_2, 28—29, 198—199 (из сп.-диоксана); аналогично синтезированы 5-*о*-пиридил-(0,5,114), 5-*м*-пиридил-(9—10, 121—122) и 5-*п*-пиридил-(18—19,159)-3-фенилдиазафураны. Д. Витковский

21434. Пироны-2. XXIV. Производные α,β-диметилглутаконового ангидрида. Вилей, Эллерт (2-pyrones. XXIV. Derivatives of α,β-dimethylglutaconic anhydride. Wiley Richard H., Ellert H. G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 330—331 (англ.)

В продолжение изучения р-ции конденсации глутаконового и β-метилглутаконового ангидрида с ароматич. альдегидами проводилась в условиях, описанных ранее (РЖХим, 1957, 47939; 34376), конденсация α,β-диметилглутаконового ангидрида (I) с ароматич. альдегидами. При этом образуются γ-арилиден-α,β-диметилглутаконовые ангидриды (II). Получены II (приведены арилиден, выход в %, т. пл. в °С): *п*-диметиламинобензилиден, 30, 237—239 (из этилацетата); *п*-диэтиламинобензилиден, 24, 163 (из бал.); 3,4-диметоксибензилиден, 39, 159—160 (из этилацетата); 3,4-диэтоксибензилиден, 37, 139—141 (из бзл.); 1-нафтилиден, 33, 192—194 (из этилацетата). Проведено также сочетание I с различными солями диазония, при этом получены арилгидразоны γ-кето-α,β-диметилглутаконового ангидрида (III). Получены III (приведены арильная группа, выход в %, т. пл. в °С): фенил, 49, 167—170 (из лед. CH_3COOH); *п*-нитрофенил, 62, 214—

218 (из лед. CH_3COOH); *n*-толил, 50, 177—178 (из этилацетата-петр. эф.); *о*-анизил, 29, 185—188 (из этилацетата). Сообщение XXIII см. РЖХим, 1957, 47946. Л. Лукашина

21435. Синтезы фурановых соединений. Часть X. 2-фенилкумароны. Чаттерджи, Рой (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part X. 2-phenylcoumarones. Chatterjea J. N., Roy S. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 2, 98—100 (англ.)

Разработан простой способ получения 2-фенилкумарона (**Iа**) и его производных (**Iб — е**) циклизацией α-циано-α-(*о*-метоксифенил)-ацетофенона (**IIа**) или его производных (**IIб — е**) кипячением с HBr в CH_3COOH. Аналогично из цианокетона (**IIж**) получен 2-бензилкумарон (**Iж**). При циклизации цианокетона (**IIз**) наряду с 2-(*о*-оксифенил)-кумароном (**Iз**), т. пл. 95° (из CH_3COOH), образуется бензфурано-(2′,3′-3,4)-кумарин, т. пл. 180—181° (из CH_3COOH). При попытке циклизовать цианокетон (**IIи**) вместо соответствующего кумарона (**Iи**) получено производное фталида (**III**), т. пл. 159—160° (из сп.). **II** получены конденсацией *о*-метоксифенилацетонитрила с этиловыми эфирами соответствующих ароматич. к-т в присутствии C_2H_5ONa (здесь и далее приведены в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IIб**, 70, 109—110 (из CH_3COOH-сп.); **IIв**, 68, 71—72 (из CH_3COOH); **IIг**, 60, 123—124 (из CH_3COOH); **IIд**, 70, 111—112 (из CH_3COOH); **IIе**, 68, 106 (из сп.); **IIж**, —, 96 (из CH_3OH); **IIз**, —, 112 (из сп.). 0,6 *г* **IIа** (см. часть IX, РЖХим, 1957, 41112), 7 *мл* CH_3COOH и 7 *мл* 48%-ной HBr нагревают 3 часа

I II: CH(CN)COR, OCH_3 III: $=C(CN)C_6H_4OCH_3$-*о*

I, IIа R = C_6H_5, **б** R = *n*-$CH_3C_6H_4$, **в** R = *м*-$CH_3C_6H_4$, **г** R = *о*-$CH_3C_6H_4$, **д** R = *n*-ClC_6H_4, **Iе** R = *n*-HOC_6H_4, **IIе** R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, **I, IIж** R = $CH_2C_6H_5$, **Iз** R = *о*-HOC_6H_4, **IIз** R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, **I, II и** R = *о*-$C_2H_5OOCC_6H_4$.

при 150—160°, выливают в воду и получают **Iа**, выход 0,4 *г*, т. пл. 120—121° (из сп.). Аналогично получены: **Iб**, 85, 127—128 (из сп.); **Iв**, 75, 78—80 (из сп.); **Iг**, 15, 98 (из CH_3OH); **Iд**, 80, 149 (из CH_3COOH); **Iе**, 60, 192 (из CH_3COOH) и **Iж**, —, т. кип. 174°/8,5 *мм*. Н. В.

21436. Синтезы фурановых соединений. Часть XI. Циклодегидратация 2-ацил-3-бензилкумаронов. Чаттерджи, Рой (Experiments on the synthese of furano compounds. Part XI. Cyclodehydration of 2-acyl-3-benzycoumarones. Chatterjea J. N., Roy S. K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 155-162 (англ.)

Синтезирован ряд 2-ацил-3-бензилкумаронов (**I**) и изучена их циклодегидратация в β-бразаны (**II**). 3-метокси-II (**IIа**) и 3,4,8,9-тетраметокси-II (**IIб**) получены из 2-формил-6-метокси-3-бензилкумарона (**Iа**) и -3-(3′,4′-диметоксибензил)-6,7-диметоксикумарона (**Iб**) соответственно. Так как формилирование 3-бензилкумарона (**III**) по Гаттерману не идет, 2-формил-III (**Iв**) пытались получить через гидразид 3-бензилкумаронкарбоновой-2 к-ты (**IV**, **V** — к-та). Однако при обработке эфира **V** $N_2H_4 \cdot H_2O$ вместо **IV** было выделено соединение состава $C_{16}H_{16}O_2N_4$ (**VI**). **Iв** получен восстановлением N-метиланилида **V** (**Vа**) при действии $LiAlH_4$ и превращен в **II**. Циклизация 2-ацетил-III действием HBr-CH_3COOH не приводит к 6-метил-II. 6-окси-II (**IIв**) получен с хорошим выходом из хлорангидрида **V** (**Vб**) действием $AlCl_3$. 6-метокси-III (**VII**), т. пл. 54° (из CH_3OH), получен с 50%-ным выходом из 6-метокси-3-бензилкумароновой-2 к-ты (**VIII**) нагреванием с Cu-порошком (220°). Эфирный р-р 1,5 *г* **VII**, содержащий 1 *г* $ZnCl_2$ и 1 *мл* HCl, насыщают при 0° HCl, оставляют на ~12 час. и получают **Iа**, т. пл. 107° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 213° (из CH_3COOH). Метиловый эфир (МЭ) **VIII** (из 3 *г* **VIII** и H_2SO_4-CH_3OH) кипятят 6 час. с 15 *мл* спирта и 10 *мл* 60%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, выливают в воду и отделяют гидразид **VIII** (**VIIIа**), выход 2,2 *г*, т. пл. 144—148° (из сп.). К 2 *г* **VIIIа** в 12 *мл* C_5H_5N при 0° добавляют 1,2 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, охлаждают 4 часа, выливают на лед-HCl и отделяют 2,5 *г* сульфонилгидразида (**IX**), т. пл. 254—255° (разл.; из сп.). К 0,6 *г* **IX** в 15 *мл* $C_2H_4(OH)_2$ добавляют при 160° 0,5 *г* Na_2CO_3 и получают **Iа**, выход 0,15 *г*. 1 *г* **Iа** нагревают с 10 *мл* полифосфорной к-ты (100°, 2 часа), выливают в воду и отделяют **IIа**, т. пл. 205° (из сп.). К р-ру хлорангидрида **VIII** (**VIIIб**) (из 2 *г* **VIII**) в C_6H_6 добавляют при 0° 3 *г* $AlCl_3$, оставляют на 12 час. и выделяют 0,15 *г* в-ва, т. пл. 225—226° (из CH_3COOH). Из маточного р-ра выделяют 6-окси-IIа (**IIг**), т. пл. 183—184° (из разд. сп.). Циклизация **VIIIб** в р-ре CS_2 приводит к неочищаемому **IIг**, превращенному затем в 3-метокси-β-бразанхинон, т. пл. 292° (из C_5H_5N). Ацетоновый р-р 3,1 *г* 2-окси-3,4-диметоксифенил-(3′,4′-диметоксибензилкетона [получен конденсацией 1,2,3-триметоксибензола и гомовертроилхлорида в присутствии $AlCl_3$, т. пл. 133—134° (из сп.)] и 4 *мл* $BrCH_2COOC_2H_5$ (**X**) кипятят 6 час. с 10 *г* K_2CO_3, экстрагируют эфиром, отгоняют избыток **X**, остаток и р-р C_2H_5ONa (из 0,4 *г* Na) кипятят 1 час, отгоняют р-ритель, добавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, кипятят 0,5 часа, подкисляют и отделяют 1,8 *г* 6,7-диметокси-3-(3′,4′-диметоксибензил)-кумаронкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 193—195° (из CH_3COOH), ее декарбоксилируют до 6,7-диметокси-3-(3′,4′-диметоксибензил)-кумарона (выход 40%), последний формилируют аналогично **VII**, выход **Iб** 0,25 *г*; ДНФГ, т. пл. 214° (из CH_3COOH). 0,2 *г* **Iб** обрабатывают 5 *мл* H_3PO_4 (100°, 20 мин.) и выделяют **IIб**, выход 0,17 *г*, т. пл. 244° (из CH_3COOH). К р-ру 3 *г* $C_6H_5CH_2CN$ и 3,8 *г* *о*-$CH_3C_6H_4COOC_2H_5$ в C_6H_6 добавляют сухой C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na), кипятят 4 часа и отделяют кетонитрил (**XI**) выход колич., т. пл. 115° (из сп.). Р-р 2 *г* **XI** в 10 *мл* 48%-ной HBr и 10 *мл* CH_3COOH кипятят 3 часа, выливают в воду, от осадка с паром отгоняют 1 *г* *о*-оксифенилбензилкетона (**XII**), т. пл. 59°; в остатке 3,-фенил-4-оксикумарин, т. пл. 234° (из сп.); ацетат, т. пл. 182° (из сп.); бензоат, т. пл. 205° (из сп.). 20 *г* **XII** конденсируют с **X**, как описано выше, выход **V** 13,5—16,6 *г*, т. пл. 206° (из лед. CH_3COOH); МЭ **V**, т. пл. 123° (из CH_3OH); **Vа**, т. пл. 148—149° (из сп.); *n*-толуидид, т. пл. 253° (из CH_3COOH). 7 *г* **V** кипятят 3,5 часа с 35 *мл* хинолина (0,5 *г* Cu-порошка), выход **III** 1,1 *г*, т. кип. 172—174°/4,2 *мм*, т. пл. 52° (из CH_3OH). 5 *г* этилового эфира **V** обрабатывают $N_2H_4 \cdot H_2O$ и выделяют 5 *г* **VI**, т. пл. 196° (из сп.); сульфогидразид, т. пл. 235°; щел. гидролизом **VI** превращен в **V**. К р-ру **Vа** в тетрагидрофуране добавляют р-р $LiAlH_4$ в том же р-рителе, через 15 мин. добавляют HCl (к-ту), **Iв**, выделен в виде ДНФГ, т. пл. 244—245° (из CH_3COOH). 0,08 *г* неочищ. **Iв**, 2 *мл* CH_3COOH и 1,5 *мл* 48%-ной HBr кипятят 3 часа и получают **II**, выход ~4 *мг*, т. пл. 207—208° (из бзл.-сп.). К р-ру 0,6 *г* **V** в CS_2 добавляют 3 *мл* $SOCl_2$, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в CS_2, добавляют 2 *г* $AlCl_3$, оставляют на ~12 час., сливают р-р, к остатку добавляют HCl (к-ту, 0°) и отделяют 0,5 *г* **IIв**, т. пл. 195° (из CH_3COOH); ацетат, т. пл. 147°. При действии HJ **IIв** восстанавливается до **II**. **IIв** окисляют CrO_3 и выделяют β-бразанхинон, т. пл. 242°. И. Леви

21437. Этиловый эфир 4-циклогексилциклогексанонкарбоновой-2 кислоты и его производные. Бу Хой, Лок, Сыёнг (Le cyclohexyl-4 cyclohexanone-2 carboxylate d'éthyle et ses dérivés. Bu-Hoi N. P., Loc T. B., Xuong N. D.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1270—1272 (франц.)

4-Циклогексилциклогексанон (**I**) может превращаться в эфир β-кетокислоты подобно циклогексанону.

На основе этилового эфира 4-циклогексилциклогексанонкарбоновой-2 к-ты (II) синтезированы производные полициклич. соединений с ядром кумарина для выяснения их возможной биологич. активности как антагонистов экстрогенных гормонов и антикоагулянтов. 4-циклогексилциклогексанол окисляют CrO_3 в теплой CH_3COOH, разбавляют водой и извлекают C_6H_6 I, т. кип. 145—146°/14 *мм*, т. пл. 32°. В р-р C_2H_5ONa (11,5 *г* Na, 150 *мл* абс. сп.) по каплям прибавляют смесь 90 *г* I и 73 *г* свежеперегнанного $(COOC_2H_5)_2$ и через ~24 часа (~20°) выделяют продукт р-ции, который медленно нагревают при 120, 150 и 220°, получают ~ 40 *г* II, т. кип. 184—185°, $n^{19}D$ 1,5036. Кипятят (~15 мин.) 7 *г* II и 5 *г* 95%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 20 *мл* абс. спирта, получают 5-циклогексил-4,5,6,7-тетрагидроиндазолон, т. пл. 235° (из сп.). 1,1 *г* резорцина и 2,5 *г* II в 20 *мл* лед. CH_3COOH насыщают HCl (газ) и через 12 час. разбавляют водой, выпадает 5-циклогексил-7 - оксициклогексен-(3,4-1′,2′)- кумарин, выход 30%, т. пл. 236°. Аналогично получены следующие 5′-циклогексилциклогексен-(3,4-1′,2′)-бенз-7,8-кумарины (перечисляются заместитель, выход в %, т. пл. в °С): незамещ. (из α-нафтола), 60, 218; 1″-окси (из 1,5-диоксинафталина), 80, 293; 2″-окси (из 1,6-диоксинафталина), 75, 298; 3″-окси (из 1,7-диоксинафталина), —, 310. Соответствующие соединения получены из флороглюцина и пирогаллола. β-Нафтол и фенол не реагируют. П. Соков

21438. **Антоксантины. Часть V. Удобный способ получения флавандиолов-3,4; синтез флавандиола-3,4, близкого к мелакацидину. Джоши, Кулкарни** (Anthoxanthins. Part V. A convenient method for the synthesis of flavan-3:4-diols: synthesis of flavan 3:4-diols related to melacacidin. Joshi C. G., Kulkarni A. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 7, B307—B310 (англ.)

Описан способ получения флавандиолов-3,4 восстановлением $LiAlH_4$ соответствующих дигидрофлавонолов. Так 6-метил-4′-метоксидигидрофлавонол (I) восстанавливается эфирным р-ром $LiAlH_4$ в в-во, из которого после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N и хроматографирования на Al_2O_3 выделены диацетаты (IIа), т. пл. 123°, и (IIб), т. пл. 98°, пространственно изомерных 6-метил-4′-метоксифлавандиолов-3,4 (IIIа), т. пл. 169°, и (IIIб), т. пл. 193°, получающихся при щел. гидролизе IIа, б. Если восстановление I проводится смесью $LiAlH_4$ и $CoCl_2$ в эфире (кипячение 15 час.), то получается главным образом IIIб; а из маточного р-ра может быть выделено незначительное кол-во IIIа. При восстановлении I над Pt-чернью в CH_3COOH получается только IIIа. 3′,4′,7,8-тетраметоксидигидрофлавонол (IV), растворенный в тетрагидрофуране, восстанавливается эфирным р-ром $LiAlH_4$ как в присутствии $CoCl_2$, так и без него (кипячение 2,5 часа), только в 1 изомер 3′,4′,7,8-тетраметоксифлавандиола-3,4 (V), т. пл. 179° (из сп.); диацетат, т. пл. 123° (из сп.). Изомерный V флавандиол, т. пл. 131—132° (из сп.); диацетат, т. пл. 120° (из сп.), образуется с хорошим выходом при восстановлении IV в CH_3COOH над Pt. Ни один из полученных диолов не идентичен эфиру мелакацидина. Часть IV см. РЖХим, 1958, 14459. Л. Щукина

21439. **Гризеофульвин. Часть XI. 4,6-диметокси-2′-метилгризандион-3,4′. Мак-Миллан, Сьютер** (Griseofulvin. Part XI. 4:6-dimethoxy-2′-methylgrisan-3:4′-dione. MacMillan J., Suter P. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3124—3125 (англ.)

Каталитическим гидрированием дехлорогризеофульвина (I) получен 4,6,6′-триметокси-2′-метилгризандион-3,4′ (II); при более длительном гидрировании I получаются 4,6,6′-триметокси-2′-метилгризанон-3 (III) и 4,6-диметокси-6′-метилгризен-2′-дион-3,4′ (IV), образующийся, по-видимому, в процессе выделения из II и гидрирующийся далее в тех же условиях в 4,6-диметокси-2′-метилгризандион-3,4′, т. пл. 125—126° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ +40° (*с* 1,1; $CHCl_3$), семикарбазон, т. пл. 185—190° (разл.; из CH_3OH), отличающийся от ранее описанного синтетич. образца (РЖХим, 1957, 37571). 3 *г* I в 0,3 *л* этилацетата гидрируют в течение 5 мин. над Pd/C (из 1,5 *г* $PdCl_2$) и выделяют II, выход 1,49 *г*, т. пл. 167—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −12° (*с* 0,91, $CHCl_3$). Гидрируют в тех же условиях 1 *г* I в течение 40 мин., продукт хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают смесью эфир-петр. эф. (1 : 1) III, выход 210 *мг*, т. пл. 110—111° (из петр. эф.); затем смесью эфир-CH_3OH (99 : 1) вымывают IV, выход 146 *мг*, т. пл. 149—151°, $[\alpha]^{20}D$ +46,5° (*с* 0,95; $CHCl_3$), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 245—246° (из хлф.-петр. эф.). 1,25 *г* II в 125 *мл* CH_3OH кипятят 5 час. с 165 *мл* 7 н. H_2SO_4, отгоняют CH_3OH и получают IV, выход 1,1 *г*. Часть X см. РЖХим, 1957, 37571 Л. Щукина

21440. **Синтез различных 3-замещенных 4-алкилкумаринов. Уинер, Шрёдер, Линк** (The synthesis of various 3-substituted-4-alkylcoumarins. Wiener Charles, Schroeder Collin H., Link Karl Paul), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5301—5303 (англ.)

Конденсацией этилцианоацетата (I) с *о*-HOC_6H_4COR (IIа — ж) синтезированы соответствующие 3-циано-4-алкилкумарины (IIIа — ж), превращенные действием конц. H_2SO_4 в амиды (IVа — ж), гидролизованные в к-ты (Vа — ж), из которых обычными способами получены хлорангидриды (VIа — ж) и эфиры (VIIа — ж). В кипящую смесь 0,5 моля IIа — ж, 10%-ного избытка I и 0,1 *л* C_6H_6, содержащего 35 *мл* CH_3COOH, вносят 0,5 *г* CH_3COONH_4, кипятят 80 час., периодически добавляя порциями по 0,5 *г* 30,8 *г* CH_3COONH_4, и выделяют (здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): IIIа, 75, 139—140; IIIб, 65 130—131; IIIв, 68, 98—99; IIIг, 70, 94—96; IIIд, 54, 105—107; IIIе, 42, 83—85; IIIж, 40, 91—92. К р-ру 10 *г* IIIа — ж в 40 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 80—90° 0,5 *мл* дымящей H_2SO_4, нагревают при той же т-ре 1 час, смесь выливают на лед и получают IVа, 97, 220—222; IVб, 93, 185—186; IVв, 98, 165—166; IVг, 96, 157—158; IVд, 92, 162—165; IVе, 95, 148—149; IVж, 93, 115—116. Кипятят IVа — ж 1—2 часа с 5%-ным р-ром NaOH и выделяют Vа, 75, 165—166; Vб, 73, 145—146; Vв, 63, 134—135; Vг, 85, 93—96; Vд, 65, 85—88;

III R = CN, IV R = $CONH_2$, V R = COOH, VI R = COCl, VII R = $COOC_2H_5$; а R′ = C_2H_5, б R′ = н-C_3H_7, в R′ = н-C_4H_9, г R′ = н-C_5H_{11}, д R′ = н-C_6H_{13}, е R′ = н-C_7H_{15}, ж R′ = н-C_8H_{17}.



Vе, 70, 84—86; Vж, 43, 85—87; VIа, 94, 115—116; VIб, 82, 124—126; VIв, 97, 120—122; VIг, 95, 105—109; VIд, 82, 60—63; VIе, 50, 73—74; VIж, 61, 55—56; VIIа, 85, 50—52; VIIб, 71, 61—63; VIIв, 75, 48—49; VIIг, 62, 65—68; VIIд, 47, 40—41; VIIе, 70, т. кип. 215°/0,7 *мм*, т. пл. 13—14°; VIIж, 85, т. кип. 201°/0,5 *мм*, т. пл. 8—10°. Все III кристаллизованы из спирта; IV — из разб. спирта; V — из спирта или из C_6H_6-технич. C_6H_{14}; VI и VII — из C_6H_6-технич. C_6H_{14}. Д. Витковский

21441. **Спироциклические соединения. I. Получение соединений, родственных 3,2′-дикетогризану. Дин, Манунапичу** (Spirocyclic compounds. Part I. The preparation of compounds related to 3:2′-dioxogrisan. Dean F. M., Manunapichu Kamchorn), J. Chem. Soc., 1957, July, 3112—3123 (англ.)

В поисках путей синтеза спироциклич. соединений, близких к гризеофульвину, исследованы р-ции 4,6-диметил -(I) и 4,6-диметокси -(II)- кумаранонов-3, причем получены 4,6,4′-триметил (III) и 4,6-диметокси-4′-метил- (IV) -гризен-3′-дионы-3,2′. Присоединением

цианистого винила (**V**) к **I** или **II** синтезированы 4,6-диметил- (**VI**) и 4,6-диметокси- (**VII**) -2,2-ди-(2-цианоэтил)-кумараноны-3; (цианистый аллил не присоединяется к **I** и **II**); **VI** гидролизован кипящим 2 н. р-ром $NaOH$ в соответствующую к-ту, т. пл. 176—178° (из водн. CH_3OH), диметиловый эфир, т. пл. 104—105° (из разб. CH_3OH), не циклизующиеся при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ или с Na в C_6H_6. Этиловый эфир (4,6-диметил-3-кетокумаранил-2)-глиоксиловой к-ты (**VIII**), полученный взаимодействием **I** с этилоксалатом (**IX**) в присутствии C_2H_5ONa, а также не изменяется при попытках циклизации. Конденсацией **I** с этилацетатом (**X**) по Клайзену синтезирован 2-ацетил-4,6-диметилкумаранон-3 (**XI**); 2-ацетил-4,6-диметоксикумаранон-3 (**XII**) не получается этим путем и поэтому синтезирован перегруппировкой 3-ацетокси-4,6-диметоксибензофурана (**XIII**), или перегруппировкой и циклизацией ацетата (**XIV**) 2-окси-ω-хлор-4,6-диметоксиацетофенона (**XV**), получающегося вместе с 4-окси-ω-хлор-2,6-диметоксиацетофеноном (**XVI**) при р-ции $ClCH_2CN$ и диметилового эфира флороглюцина (**XVII**) по Гошу. **XI** и **XII** легко окисляются в C_6H_6 или петр. эфире при доступе воздуха, превращаясь в 4,6-диметил-(**XVIII**) [т. пл. 145° (из петр. эф.)] и 4,6-диметокси- (**XIX**) (т. пл. 189—200° (из **X**))-кумарандионы-2,3, причем в последнем случае, кроме **XIX**, получается выделяемый из маточного р-ра 2-ацетил-2-окси-4,6-диметоксикумаранон-3, т. пл. 170—176° (из бзл.-петр. эф.), образующий ацетат, т. пл. 162—163° (из бзл.-петр. эф.), получаемый также окислением **XII** $(CH_3COO)_4Pb$ в CH_3COOH при 10°. Строение **XVIII** показано окислением H_2O_2 в 2-окси-4,6-диметилбензойную к-ту, т. пл. 168°; строение **XIX** — сравнением с образцом, полученным озонированием 2-бензилиден-4,6-диметоксикумаранона-3 при 0°. **XII** метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в водно-спирт. р-ре $NaOH$ в 2-ацетил-3,4,6-триметоксибензофуран, т. пл. 133° (из петр. эф.), семикарбазон (СК), т. пл. 234° (из CH_3OH), 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 236° (из бзл.); р-цией 3 часа р-ра **XII** и **V** в диоксане, содержащем тритон В, получен 2-(2-цианоэтил)-2-ацетил-4,6-диметоксикумаранон-3, т. пл. 140° (из разб. сп.), СК, т. пл. 234° (из разб. сп.), ДНФГ, т. пл. 195° (из сп.), гидролизованный разб. горячей H_2SO_4 в 2-(2-цианоэтил)-4,6-диметоксикумаранон-3, т. пл. 123° (из бзл.-петр. эф.); Na-соль **XII** (**XIIa**), полученная действием C_2H_5ONa на спирт. р-р **XII** кипячением 3 часа с бромистым аллилом превращена в 2-ацетил-2-аллил-4,6-диметоксикумаранон-3, т. пл. 119—120° (из сп.), СК, т. пл. 226—227° (из разб. сп.), ДНФГ, т. пл. 190° (из сп.). При р-ции **XIIa** с $CH_2ClCOCH_3$ получены 2-ацетонил-2-ацетил-4,6-диметоксикумаранон-3 (**XX**) и 3-ацетонил-2-ацетил-4,6-диметоксибензофуран (**XXI**). Метилакрилат присоединяется к **XII** в диоксане в присутствии тритона В, образуя метиловый эфир β-(2-ацетил-4,6-диметокси-3-кетокумаранил-2)-пропионовой к-ты, т. пл. 92° (из петр. эф.), СК, т. пл. 214—216° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 166° (из сп.). **XI** цианэтилируется аналогично **XII** в в-во, т. кип. 60—70°/0,001 *мм*, гидролизующееся 2 н. р-ром $NaOH$ в 2-(2-цианоэтил)-4,6-диметилкумаранон-3, т. пл. 108° (из сп.), а Na-соль **XI** при нагревании (3 часа, 145°) с $BrCH_2COOC_2H_5$ конденсируется в очищаемый хроматографированием на Al_2O_3 этиловый эфир (2-ацетил-4,6-диметил-3-кетокумаранил-2)-уксусной к-ты, т. кип. 150°/0,05 *мм*, СК, т. пл. 214° (из сп.), гидролизуемый 20%-ной HCl (кипячение 1 час) в (4,6-диметил-3-кетокумаранил-2)-уксусную к-ту, т. пл. 139° (из разб. сп.). Метилвинилкетон (**XXII**), присоединяясь к **XI** или **XII**, образует 4,6-диметил- (**XXIII**) и 4,6-диметокси- (**XXIV**) -2-ацетил-2-(3-кето-*н*-бутил)-кумараноны-3, циклизующиеся H_2SO_4 соответственно в **III** и **IV**; при кипячении в атмосфере N_2 с 2 н. р-ром $NaOH$ **XXIV** превращается в 1,2,3,4-тетрагидро-5,7-диметокси-3-кетодибензофуран, т. пл. 168—170°, ДНФГ, т. пл. 232° (из бзл.). **IV** восстанавливается в спирте или в **X** над скелетным Ni в 2′-окси-4,6-диметокси-4′-метилгризанон-3, выделенный в α- [т. пл. 163—165° (из сп.)] и β- [т. пл. 159—160° (из петр. эф.)]-формах окисляющихся CrO_3 в водн. CH_3COOH в 4,6-диметокси-4′-метилгризандион-3,2′, т. пл. 186—187° (из сп.), СК, т. пл. 264° (разл.; из водн. CH_3OH), образующийся также при восстановлении **IV** в спирте в присутствии 2%-ного Pd/C и гидролизующийся водно-метанольным р-ром $NaOH$ в атмосфере N_2 при 80° в плохо очищающееся в-во, т. пл. ~ 140° (из ацетона-петр. эф.), являющееся, вероятно, 5-(4,6-диметокси-3-кетокумаранил-2)-3-метилпентановой к-той, и неидентифицированное в-во т. пл. ~ 114° (из ацетона-петр. эф.). $Zn(MnO_4)_2$ окисляет **IV** в водн. ацетоне в 3′,4′-диокси-4,6-диметокси-4′-метилгризандион-3,2′ (**XXV**), т. пл. 198—201° (из разб. сп.); это же в-во получается при окислении **IV** в пиридине OsO_4. Строение **XXV** подтверждено окислением параперидатом Na ($Na_2H_3JO_6$) в 50%-ной CH_3COOH в 2-окси-4,6-диметоксибензойную к-ту, т. пл. 145° (из сп.). Этот тип окисления осуществлен также на примерах 6-метоксикумаранона-3 и **XII**, причем получены соответственно 2-окси-4-метоксибензойная к-та и **II**. **IV**, **VII** и **XXIV** не окисляются $NaJO_4$ в CH_3COOH. К смеси 4,9 *г* **I** в 14 *мл* диоксана добавляют 2,5 *мл* тритона В, затем постепенно приливают при т-ре < 45° 7 *мл* **V**, через 4 часа смесь подкисляют разб. HCl и осаждают водой **VI**, выход 6,5 *г*, т. пл. 96—97° (из сп.). Аналогично получают **VII**, т. пл. 154—155° (из CH_3OH). К взвеси C_2H_5ONa (из 0,7 *г* Na) в эфире постепенно приливают 4 *г* **IX** и 5 *г* **I** в 0,1 *л* эфира, через 30 мин. отделяют осадок, разлагают его разб. H_2SO_4 и получают **VIII**, выход 4 *г*, т.пл. 113°. К взвеси 1,5 *г* Na в 50 *мл* кипящего эфира приливают по каплям 3,8 *мл* абс. спирта, кипятят 4 часа, добавляют 25 *мл* **X**, затем 10 *г* **I** в 0,2 *л* эфира и через 0,5 часа выделяют (см. **VIII**) **XI**, выход 11 *г*, т. пл. 83° (из сп.), СК, т. пл. 206° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 224—226° (разл.; из диоксана). 2 *г* **II**, 0,8 *г* CH_3COONa и 17 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., выливают на лед и отделяют **XIII**, выход 1,5 *г*, т. пл. 71—72° (из петр. эф.). 3 *г* **XIII**, 5 *г* K_2CO_3 и 20 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час., и из продукта выделяют разб. H_2SO_4 **XII**, выход 0,9 *г*, т. пл. 110° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 219—220° [из $(CH_2OCH_3)_2$]. Смесь 5,4 *мл* CH_2ClCN, 10 *г* **XVII** и 5 *г* $ZnCl_2$ в 250 *мл* эфира насыщают при 0° HCl, оставляют на несколько часов, кипятят 0,5 часа с водой и разделяют продукт кристаллизацией из спирта на **XV**, выход 5 *г*, т. пл. 149°, **XIV**, т. пл. 86—87° (из бзл.-петр. эф.) и **XVI**, выход 4,5 *г*, т. пл. 188°, ацетат, т. пл. 86° (из петр. эф.). Нагревают **XVI** с поташом и C_6H_6 (см. выше) и выделяют **XII**. Смесь 2 *г* **XIIa** и 8 *мл* $ClCH_2COCH_3$ нагревают 3 часа при 120°, приливают воду, продукт извлекают эфиром и получают **XX**, выход 1,5 *г*, т. пл. 157° (из CH_3OH), и **XXI**, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). К р-ру 6,2 *г* **XI** и 1,5 *мл* тритона В в 20 *мл* диоксана приливают по каплям в атмосфере N_2 6 *мл* **XXII**, через 4 часа р-р подкисляют разб. HCl, выливают в 0,4 *л* воды, продукт извлекают эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **XXIII**, выход 7,6 *г*, т. кип. 136—138°/0,1 *мм*. Аналогично получают **XXIV**, выход 5,4 *г*, т. пл. 117° (из бзл.-петр. эф.). К 0,8 **XXIII** или **XXIV** постепенно при 0° приливают 2,5 *мл* H_2SO_4, через 2 дня разбавляют ледяной водой и отделяют **III**, выход 0,4 *г*, т. пл. 139° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 188° (из сп.), или **IV**, т. пл. 178° (из сп.), ДНФГ, т. пл. 222—225° (из бзл.-петр. эф.).

Л. Щукина

21442. Производные бензодиоксана-1,4. IV. Хертог, Кнапе, Бек, Богарт (Derivatives of benzo-1:4

dioxan. Part IV. Heertjes P. M., Miss, Knape B. J., Beek H. C. A. van, Boogaart K. van den), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3445—3447 (англ.)

Синтезированы и идентифицированы производные бензо-1,4-диоксана (I). Строение 6-метокси-7-нитро-I (II) установлено превращением 6,7-динитро-I (III) в II при взаимодействии с CH_3ONa. Строение 6-карбокси-7-нитро-I (IV) доказано встречным синтезом из 6-амино-7-нитро-I (V) через 6-циано-7-нитро-I (VI). 180 *г* 6-амино-I диазотируют в 1 *л* 1 н. H_2SO_4 р-ром 51 *г* $NaNO_2$ в 250 *мл* воды, выливают в 400 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и получают 6-окси-I (**VII**), выход 60%, т. кип. 170°/12 *мм*. 30 *г* VII растворяют в 100 *мл* 2 н. KOH, встряхивают 15 мин. с 27 *г* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 30 мин., экстрагируют эфиром, перегоняют в вакууме и получают 6-метокси-I (**VIII**), выход 90%, т. кип. 110°/10 *мм*. 12 *г* VII кипятят 10 мин. с 10 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 25 *мл* C_6H_6, содержащего 1 каплю конц. H_2SO_4, и получают 6-ацетокси-I, выход 80%, т. кип. 150—152°/6 *мм*. К 50 *г* VIII в 500 *мл* лед. CH_3COOH за 1,5 часа добавляют при 25° 25 *мл* HNO_3 (*d* 1,4) в 68 *мл* CH_3COOH и получают II, выход 90%, т. пл. 144,4—144,8° (из сп.). III кипятят 15 мин. с избытком 0,1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH и получают II, т. пл. 143,0—143,6°. К смеси 8 *г* Fe-опилок в 50 *мл* воды и 0,8 *мл* конц. HCl при кипении за 30 мин. порциями добавляют 7 *г* II, кипятят 15 мин., охлаждают до 70°, подщелачивают NaOH, пропускают HCl (газ) и из полученного хлоргидрата водн. щелочью выделяют 6-метокси-7-амино-I (**IX**), выход 90%, т. пл. 63,8—64,5°; ацетильное производное **IX**, т. пл. 148,6—148,9° (из водн. сп., 1 : 1). К суспензии 200 *г* $AlCl_3$ в 600 *г* CS_2 при 10—15° добавляют за 3,5 часа р-р 118 *г* CH_3COCl и 194 *г* I в 450 *мл* CS_2, через 3 часа при ~20° кипятят 3 часа, выливают на 2 *кг* льда и получают 6-ацетил-I (X), выход 88%, т. пл. 86—87,5° (из ацетона). 9 *г* X вносят порциями в 110 *мл* 13%-ного р-ра NaOCl при 65°, через 30 мин. добавляют 10 *мл* 25%-ного $NaHSO_3$, охлаждают до 25°, подкисляют HCl и получают 6-карбокси-I (XI), выход 94%, т. пл. 137—138°. К р-ру 20 *г* XI в 200 *мл* лед. CH_3COOH добавляют за 30 мин. при 20° смесь 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,52) и 35 *мл* конц. H_2SO_4 через 30 мин. выливают в 300 *мл* воды и получают IV, выход 70%, т. пл. 230—231°. V диазотируют в р-ре 50%-ной H_2SO_4 и добавляют за 2 часа к р-ру купроцианида Na в кипящей воде и получают **VI**. Сырой VI кипятят 10 час. с 50%-ной H_2SO_4, добавляют равный объем воды и р-р $NaNO_2$ и получают **IV**, т. пл. 226,5—227,5°. 2,7 *г* IV в 50 *мл* 97,8%-ного спирта гидрируют над скелетным Ni при 25° и получают 6-карбокси-7-амино-I (XII), выход 65%, т. пл. 191—192° (из CH_3OH); ацетильное производное, т. пл. 231—232° (из 60%-ного сп.). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 3878. Л. Виноград

21443. **О некоторых новых производных 3-окситианафтена.** Будэ (Memoires presentes a la societe chimique. Sur quelques dérivés nouveaux de l'hydroxy-3 thianaphtène. Boudet Roger), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 756—761 (франц.)

При р-ции дихлоруксусной к-ты (I) с *o*-меркаптобензамидом (II) в пиридине (III) образуется бесцветное солеобразное в-во, имеющее состав хлорида N-(3-окси-3-аминотионафтил-2)-пиридиния (IV), разлагающееся при действии разб. щелочей с образованием NH_3 и желтой гидроокиси N-(3-окситионафтил-2)-пиридиния (V). V реагирует в 40%-ной CH_3COOH с фенилгидразином, образуя очень нестойкий гидразон, т. пл. 171°, дает в спирт. р-рах комплексные соединения с $HgCl_2$, $AgNO_3$, $HgNO_3$, $FeCl_3$ и $BaSO_4$; устойчив к горячей 6 н. HCl и холодной конц. H_2SO_4 и окисляется $KMnO_4$ в III и моносульфоксид (т. пл. 310°) тиаиндиго (VI); H_2O_2 или SeO_2 окисляют V в III и в-во, являющееся, по-видимому, дисульфоксидом VI, так как при его восстановлении и последующем бензоилировании образуется бензоат VI; при попытке ацетилирования V $(CH_3CO)_2O$ или бензоилирования C_6H_5COCl в III получается VI; при восстановлении Zn и CH_3COOH — III и 3-окситианафтен; семикарбазон, т. пл. 225°. 15 *г* I, 15 *г* II и 90 *мл* III нагревают 45 мин. при 110°, оставляют на 12 час. при 20° и отделяют IV, выход 55%, т. пл. 235° (разл.; из сп.). К р-ру 15 *г* IV в 0,5 *л* воды приливают по каплям 50 *мл* 30%-ного р-ра NaOH и через 2 часа отделяют V, выход 92%, т. пл. 200° (разл.; из *н*-C_3H_7OH); хлоргидрат, т. пл. 186—187° (разл.); сульфат, т. пл. 156°; перхлорат, т. пл. 204°, пикрат, т. пл. 153,2—154° (из *н*-C_3H_7OH). Д. Витковский

21444. **Бекмановская перегруппировка некоторых кетоксимов циклических сульфонов.** Трус, Симс (Beckmann rearrangement of some cyclic sulfone ketoximes. Truce William E., Simms John A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 617—620 (англ.)

Исследована бекмановская перегруппировка оксима (I) тиаксантонсульфона (**Ia**), оксима (II) 4-тиахроманонсульфона (**IIa**), а также оксима тетрагидро-1,4-тиапиронсульфона (**III**). I при действии PCl_5 и $POCl_3$ дает лактам (IV) 2-(2′-аминобензолсульфонил)-бензойной к-ты (**IVa**). Бекмановскую перегруппировку II осуществить не удалось, но при нагревании его *o*-нитробензолсульфоната (**IIб**) был получен лактам 2-(2′-аминобензолсульфонил)-пропионовой к-ты (V). III перегруппировывается при действии полифосфорной к-ты, но продукта р-ции выделить не удалось. Легкость бекмановской перегруппировки изученных оксимов убывает по ряду: III ≫ II ≅ I. I получают из 0,041 моля **Ia**, 0,24 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,37 моля пиридина в 150 *мл* спирта (23 часа, кипячение), выход (неочищ.) 92%, т. пл. 213—214° (из безводн. сп.). К 0,034 моля I в 125 *мл* $POCl_3$ прибавляют 0,048 моля PCl_5 в 75 *мл* $POCl_3$, кипятят 48 час., отгоняют 100 *мл* р-рителя, разлагают водой, извлекают эфиром и выделяют IV, выход (неочищ.) 6,3 *г*, т. пл. 291—292,5° (из сп.-CH_3COOH). К C_2H_5ONa (из 0,65 *г-атома* Na в 300 *мл* спирта) прибавляют 0,325 моля *o*-HSC_6H_4COOH и 0,324 моля *o*-$ClC_6H_4NO_2$ в 300 *мл* безводн. спирта, кипятят 4 часа и выделяют 2-$HOOCC_6H_4$-S-$C_6H_4NO_2$-2 (VI), выход 33%, т. пл. 166—169° (из хлф.). 0,0875 моля VI окисляют избытком H_2O_2 в CH_3COOH (3 часа, кипячение) в 2-$HOOCC_6H_4SO_2C_6H_4NO_2$-2 (VII), выход (неочищ.) 85%, т. пл. 198—200°. К кипящей суспензии 0,025 моля VII в 200 *мл* конц. HCl осторожно прибавляют 0,206 моля Sn, нагревают 3 часа при 100° и выделяют IVa, выход (неочищ.) 8,9 *г*. IVa при 100° циклизуется в IV. Смесь 0,0102 моля **IIa**, 0,612 моля $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,918 моля пиридина в 500 *мл* безводн. спирта кипятят 45 час. и выделяют II; выход (неочищ.) 82%, т. пл. 193,5—194,5° (из воды). К 0,03 моля II в 225 *мл* воды прибавляют 0,0315 моля $C_6H_5SO_2Cl$, затем 33 *мл* 1 н. NaOH и выделяют бензолсульфонат II, выход (неочищ.) 57%, т. пл. 150,5—151° (из эф.-хлф.). Аналогично из 0,01 моля II и 0,01 моля *o*-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$ получают **IIб**, выход (неочищ.) 3,52 *г*, т. пл. 182,5° (из водн. диоксана). 0,9 *г* **IIб** и 40 *мл* конц. HCl нагревают в запаянной трубке (12 час., 120°), обрабатывают водой и выделяют V, выход (неочищ.) 43%, т. пл. 243—244° (из сп.-эф.). Е. Караулова

21445. **1,2,2-триарилэтилены, содержащие *o*- и *м*-заместители.** Быу Хой, Леско, Сыёнг (1,2,2-Triarylethylenes containing *o*- and *m*-substituents. Buu-Hoï Ng. Ph., Lescot Elie, Jr, Xuong N. D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1057—1059 (англ.)

Взаимодействием тиаксантона с эфирными р-рами

$ArCH_2MgCl$ и дегидратацией образующихся карбинолов нагреванием с $HCOOH$ синтезированы с целью биологич. испытаний (указаны в-во и его т. пл. в °C) 10-(2,4-дихлорбензаль)- [128 (из CH_3COOH)], 10-(3,4-дихлорбензаль)- [134 (из CH_3COOH)] и 10-(2,5-диметилбензаль)- [111 (из сп.)]-тиаксантены, бромированные Br_2 в $CHCl_3$ в 10-(ω-бром-2,4-дихлорбензаль)- (141), 10(ω-бром-3,4-дихлорбензаль)- (181) и 10-(ω-бром-2,5-диметилбензаль)- (136)-тиаксантены, кристаллизованные из CH_3COOH; аналогично получен 10-(ω-бром-2-хлорбензаль)-тиаксантен, т. пл. 157°. Из 3,4'-диметокси [т. кип. 240—241°/15 *мм*, $n^{27}D$ 1,6099, т. пл. 60° (из сп.)] или 3-метокси-4'-этокси- (т. кип. 248—250°/15 *мм*, $n^{27}D$ 1,5979, т. пл. 51° (из сп.))-бензофенонов (синтезированных по Фриделю — Крафтсу из *м*-$CH_3OC_6H_4COCl$ и анизола или фенетола) и $C_6H_5CH_2MgCl$ получены 2-(*п*-метоксифенил)- (т. кип. 286—288°/3 *мм*) и 2-(*п*-этоксифенил)- (т. кип. 270—273°/20 *мм*)-1-фенил-2-(*м*-метоксифенил)-этилены, бромированные в соответствующие 1-бромпроизводные, т. пл. 132—133° (из сп.), и 136° (из CH_3COOH); аналогично из *о*- или *м*-FC_6H_4COCl синтезированы *о*-фтор- [т. кип. 190°/29 *мм*, $n^{22}D$ 1,5898; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 220°] и *м*-фтор- [т. пл. 55°; ДНФГ, т. пл. 260° (из CH_3COOH)]-бензофеноны, превращенные через 2-(*о*-фторфенил)- [т. пл. 73° (из сп.)] и 2-(*м*-фторфенил)- [т. кип. 229—230°/16 *мм*, $n^{27}D$ 1,6502, т. пл. 55° (из сп.)]-1,2-дифенилэтилены в 1-бромпроизводные, т. пл. 100° и 97° (из сп.). Нагреванием тиофена, *м*-$CH_3OC_6H_4COCl$ и $AlCl_3$ в CS_2 получен 2-(3-метоксибензоил)-тиофен, т. кип. 210—212°/24 *мм*. Синтезирован 1,4-*бис*-(*о*-фторбензоиламино)-бензол, т. пл. 273° (из CH_3COOH). Все полученные в-ва не обладают или обладают слабой эстрогенной активностью. Л. Щукина

21446. Получение и пространственные отношения *о,о'*-мостиковых дифенилов, содержащих в мостике серу или селен. Трус, Эмрик (The preparation and geometry of *o,o'*-bridged biphenyls containing sulfur or selenium in the bridge. Truce William E., Emrick D. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6130—6137 (англ.)

Для решения вопроса о возможности разделения на оптич. изомеры *о,о'*-мостиковых дифенилов, содержащих в мостике S или Se, нагреванием 2,2'-ди-(бромметил)-дифенила (I) с Na_2S синтезирован 2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензотиепин (II), превращенный в йодметилат (IIa) и окисленный H_2O_2 в 2,7-дигидро-(2,3-4,5)-дибензотиепиндиоксид-1,1 (III); аналогично из I и K_2Se получен 2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензоселенепин (IV), образующий моно-(IVa) и ди-(IVб)-йодметилаты; кроме того восстановлением диметилового эфира 4,4'-дибромдифеновой к-ты (V) $LiAlH_4$ получен 4,4'-дибром-2,2'-ди-(оксиметил)-бифенил (VI), циклизованный через 4,4'-дибром-2,2'-ди-(бромметил)-дифенил (VII) в 2',3''-дибром-2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензотиепин (VIII), сульфон которого (IX) превращен по Розенмунду в 2',3''-дициано-2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензотиепиндиоксид-1,1 (X), гидролизованный в 2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензотиепиндиоксид-1,1-дикарбоновую-2',3'' к-ту (XI), из которой через кислую α-цинхониевую соль получена диаммониевая соль XI, $[\alpha]^{29}D$ +2,85°. XI синтезирован также нитрованием III в жестких условиях, причем получены 2'-нитро- (XII) и 2',3''-динитро- (XIII) -2,7-дигидро-(3,4-5,6)-дибензотиепиндиоксиды-1,1, и восстановлением XIII Zn-пылью и HCl в соответствующий диамин, т. пл. > 310° (разл.), превращенный по Зандмейеру в XI. Попытки разделения XI на оптич. изомеры через средние соли с *l*-стрихнином, *d*-цинхонином, *d*-хинидином или *l*-α-фенилэтиламином, или через кислую соль с α-хинидином не дали результата; с *l*-бруцином получены нейтр. активные соли, $[\alpha]^{29}D$ +5,9° (*с* 0,592; $CHCl_3$) и $[\alpha]^{23}D$ −4,22° (*с* 1,656; $CHCl_3$), из которых оказалось невозможным выделить оптич. активные формы XI. *d*-Камфорные соли IIa и IVa плохо кристаллизуются и поэтому не могли быть подвергнуты разделению; *d*-камфорсульфонат, кислый и средний *d*-тартраты IIa оптически недеятельны. Проявляющие оптич. активность кислые тартраты IVa, т. пл. 116—117°, $[\alpha]^{24}D$ +8,5° (*с* 1,393; вода) и т. пл. 91—93°, $[\alpha]^{24}D$ +12,7° (*с* 1,272, вода); средний тартрат IVa, т. пл. 131—133° (разл.); гидрат, т. пл. 116—117°; *d*-камфорсульфонаты, т. пл. 190—191° (разл.), $[\alpha]^{28}D$ +10,3° (*с* 2,884; вода); гидрат, $[\alpha]^{29}D$ +9,1° (*с* 2,1676; вода) и т. пл. 199—200° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +10,8° (*с* 2,4213; вода), при разложении дают оптич. недеятельный IVa. Изучены УФ-спектры синтезированных в-в, на основании чего установлена некопланарность молекулы III. Смесь 1,6 *л* CH_3OH, 80 *мл* воды, 0,088 моля I и 0,265 моля $Na_2S \cdot H_2O$ кипятят 24 часа, отгоняют CH_3OH, остаток смешивают с ледяной водой и получают II, выход 93%, т. пл. 89—90° (из сп.); комплексное соединение (КС) с $HgCl_2$, т. пл. 182,5—183,5° (из сп.). IIa, т. пл. 139,5—140,5° (из абс. сп.). 0,047 моля II, 50 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 0,1 *л* CH_3COOH кипятят 90 мин. и отделяют при −5° III, выход 95%, т. пл. 209—210° (из сп.). Р-р 0,22 моля K_2Se в 80 *мл* воды, 1,6 *л* CH_3OH и 0,059 моля I кипятят 24 часа, отгоняют 1,4 *л* CH_3OH, добавляют 0,4 *кг* льда, отделяют IV, т. пл. 65—66° (из петр. эф.); КС с $HgCl_2$, т. пл. 260°; IVa, т. пл. 123—125°; IVб, т. пл. 97—98° (из CH_3OH). К 0,27 моля метилового эфира 5-бром-2-йодбензойной к-ты добавляют (1 час, 180—220°) 23 *г* порошка Cu, размешивают 1 час при 220—230° и извлекают горячим CH_3OH V, выход 75%, т. пл. 123—124° (из CH_3OH). 6 *г* $LiAlH_4$ в 0,2 *л* эфира и 42,5 *г* V в смеси 0,4 *л* эфира и 0,4 *л* диметилового эфира диэтиленгликоля кипятят 3,5 часа, приливают этилацетат, затем 0,2 *л* 6 н. р-ра H_2SO_4, от эфирного слоя отгоняют р-ритель, остаток смешивают с 1,2 *л* воды, оставляют на 24 часа при 0° и получают VI, выход 76%, т. пл. 136—137° (из сп.). 25 *г* VI и 1,8 *л* 48%-ной HBr кипятят 4 часа, оставляют на 24 часа при 0° и отделяют VII, выход 74%, т. пл. 144—146° (из бзл. петр. эф.). 25 *г* VII, 33 *г* $Na_2S \cdot H_2O$, 1,2 *л* CH_3OH и 30 *мл* воды кипятят 48 час., отгоняют CH_3OH, остаток смешивают с 0,3 *л* воды и получают VIII, выход 75%, т. пл. 191—192°. 33 *мл* 30%-ной H_2O_2, 19 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 90 *мл* CH_3COOH и 11,6 *г* VIII кипятят 3,5 часа и получают IX, выход 98%. Смесь 6 *г* IX, 8,02 *г* Cu_2CN_2, 5 капель C_6H_5CN, 0,25 *г* $CuSO_4$ и 19,5 *мл* хинолина кипятят 3 часа, выливают в 0,2 *л* 20%-ной HCl, нагревают 1 час при 100° и отделяют X, т. пл. > 300° (из CH_3COOH-C_6H_5CN). 5 *г* X, 7 *мл* воды и 30 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 10 час. и получают XI, очищаемый кристаллизацией из диметилформамида, выход 1,8 *г*. 0,02 моля III в 30 *мл* CH_3COOH нитруют при 0° смесью 1,16 *мл* HNO_3 (*d* 1,43) и 10 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 45 мин. при 100°, приливают 10 *мл* CH_3COOH в 10 *мл* воды, оставляют на 12—14 час., отделяют XII, выход 54%, т. пл. 230,5° (из толуола). 0,02 моля III в 30 *мл* горячей CH_3COOH и смесь 3 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) и 10 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 1,5 часа при 100° и получают XIII, выход 26%, т. пл. 287—288° (из 90%-ной CH_3COOH). Д. Витковский

21447. К получению 4-(пирролидил-2)-масляной кислоты, 5-(пирролидил-2)-валериановой кислоты и 1-азабицикло-[0,3,5]-декана. Джёкич, Зейверт (Zur Darstellung der 4-(Pyrrolidyl-2)-buttersäure, der 5-(Pyrrolidyl-2)-valeriansäure und des 1-Azabicyclo-[0,3,5]-decans. Djokić S., Seiwerth R.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 2, 97—100 (нем.; рез. сербо-хорв.)

Из этилового эфира (ЭЭ) 4-(тетрагидрофурил-2)-масляной к-ты (I) и ЭЭ 5-(тетрагидрофурил-2)-валериановой к-ты действием HBr получены $Br(CH_2)_3CH(Br)(CH_2)_nCOOC_2H_5$, где $n = 3$ (II) и $n = 4$ (III), которые нагреванием с спирт. NH_3 превращены соответственно в ЭЭ 4-(пирролидил-2)-масляной к-ты (IV, к-та — IVa) и ЭЭ 5-(пирролидил-2)-валериановой к-ты (V, к-та — Va). 6 *г* I в 15 *мл* абс. спирта насыщают HBr при т-ре $\leqslant 45°$; выход **II** 79%, т. кип. 98—90°/0,08 *мм*. 4,7 *г* **II** нагревают с ~50 *мл* 20%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH (120—130°, 3 часа), упаривают, этерифицируют остаток кипячением с 100 *мл* 5%-ной спирт. HCl (1 час), вновь упаривают и кипятят со спирт. HCl. Из полученного неочищ. хлоргидрата IV в $CHCl_3$ р-ром K_2CO_3 выделяют **IV**, выход 70%, т. кип. 138—140°/12 *мм*. При упаривании **IV** с HCl (к-той) получают хлоргидрат **IVa**, т. пл. 120—123° (из ацетона с последующей возгонкой в вакууме). **V** синтезируют из III аналогично **IV**, выход 52%, т. кип. 85—86°/0,8 *мм*; хлоргидрат **Va**, т. пл. 164—166° (из водн. ацетона с последующей возгонкой в вакууме). При фракционировании **V** одновременно выделяют 1-азабицикло-[0,3,5]-деканон-10 (**VI**), перегоняющийся >100°/0,8 *мм*. **VI** получают также нагреванием **V** (220°, 2 часа), т. пл. 162—165° (после возгонки в вакууме). VI при нагревании с разб. HCl превращается в хлоргидрат Va, при действии $LiAlH_4$ восстанавливается в 1-азабицикло-[0,3,5]-декан, т. пл. 211—213° (из бзл.).

Г. Браз

21448. **Природа так называемого соединения Гриньяра, получаемого из N-метилпиррола. Херц** (Nature of the so-called Grignard reagent formed from N-methylpyrrole. Herz Werner), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1260—1261 (англ.)

При добавлении CH_3COCl к смеси N-метилпиррола (I) и $MgBr_2$ в эфире в результате бурной р-ции получается 2-ацетил-N-метилпиррол (**II**), образующийся также при взаимодействии смеси **I** и C_2H_5MgBr с CH_3COCl в эфире; в отсутствие $MgBr_2$ **I** не ацетилируется CH_3COCl. Этот результат, а также то, что при р-ции **I** с C_2H_5MgBr не выделяется C_2H_6, а при карбоксилировании смеси **I** с C_2H_5MgBr не образуется N-метилпирролкарбоновой к-ты (см. Hess K., Ber., 1915, 48, 1969), позволяет считать, что **I** не образует настоящего реактива Гриньяра, а образование II является результатом простого ацилирования **I** CH_3COCl, катализируемого $MgBr_2$, образующегося по р-ции $2C_2H_5MgBr \rightleftarrows C_2H_5Mg + MgBr_2$.

Д. Витковский

21449. **Строение тримера пиррола. Потс, Смит** (The structure of pyrrole trimer. Potts H. A., Smith G. F.), J. Chem. Soc., 1957, 4018—4022 (англ.)

Подтверждено, что в-во т. пл. 99—100° (из эф.); моноацетильное производное, т. пл. 174—193° (разл.; из сп.), образующееся при действии холодной 20%-ной HCl на пиррол, имеет строение 2,5-ди-(α-пирролил)-пирролидина (I) (см. Pieroni, Moggi, Gazzetta, 1923, 53, 120). I в присутствии насыщ. р-ра $KHCO_3$ дает йодметилат, т. пл. 165—170° (разл.; из сп.), количественно превращающийся при действии Na в жидком NH_3 в 1-диметиламино-1,4-ди-(α-пирролил)-бутан (II), т. пл. 83—85°, из которого при гидрировании над скелетным Ni в спирте (80°, 100 *ат*) образуется 1,4-ди-(α-пирролил)-бутан, т. пл. 104—105°, полученный иначе восстановлением 1,4-ди-(α-пирролил)-бутандиона-1,4 эфирным р-ром $LiAlH_4$. При р-ции II при 20° с CH_3J в ацетоне в присутствии K_2CO_3 неожиданно получен 4,5,6,7-тетрагидро-4-(α-пирролил)-индол, выход ~100%, т. пл. 131—132° (из бзл.), окисляющийся $Na_2Cr_2O_7$ в 50%-ной H_2SO_4 в глутаровую и янтарную к-ты, образующиеся также при окислении II. Строение всех полученных в-в согласуется с их ИК-спектрами. Все т-ры плавления исправлены.

Л. Щукина

21450. **Диметиловый эфир 3,4-диоксипирролдикарбоновой-2,5 кислоты. Получение и свойства. Вольстам** (3,4-dihydroxy-pyrrol-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester Darstellung und Eigenschaften. Wåhlstam Hans), Arkiv kemi, 1957, 11, № 3, 251—254 (нем.)

Конденсацией диметилового эфира (ДМЭ) иминодиуксусной (I) к-ты с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии метанольного р-ра CH_3ONa (24 часа, 20°) получен ДМЭ 3,4-диоксипирролдикарбоновой-2,5 к-ты, т. пл. 207° (из CH_3OH); диацетат, т. пл. 135° (из этилацетата), R_f 0,67, при хроматографировании на бумаге в насыщ. р-ре бутанола и проявлении спирт. р-ром дихлорфенолиндофенола. К горячему р-ру 130 *г* сульфата гидразина в 0,5 *л* воды постепенно добавляют 0,5 моля K_2CO_3, охлаждают, добавляют 1 моль KCNO, через 10—12 час. фильтруют, приливают р-р 3 молей $CH_2ClCOOK$, оставляют на 12 час., упаривают досуха, остаток растворяют в 0,3 *л* метанольного р-ра HCl, через 7 дней приливают избыток NH_3, отгоняют спирт, продукт смешивают с водой и извлекают $CHCl_3$ в-во, выход 35,2 *г*, т. пл. 143°, 5 *г* которого взаимодействием с 6,3 *г* $NaNO_2$ и эквивалентным кол-вом разб. HCl превращают в **I**, выход 2,2 *г*, т. кип. 123,5°/16 *мм*.

Д. Витковский

21451. **Трипиррилметены. Трейбо, Хентермейер** (Tripyrrylmethene, Treibs Alfred, Hintermeier Karl), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1-3, 35—42 (нем.)

Описан общий синтез трипиррилметенов, заключающийся в конденсации пирролов с пирролкарбоновыми к-тами, их хлорангидридами (ХА) или *трет*-бутиловыми эфирами (ТБЭ) в присутствии $POCl_3$. Этим путем из 2,4-диметил- (**Ia**) или 2-метил- (**Iб**)-3-карбэтоксипирролов и 2,4-диметил- (**II**) или 2-метил-4-карбэтоксиметил-5-карбэтоксипирролкарбоновых-3 к-т, или 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролкарбоновой-5 к-ты (или их производных) синтезированы *бис*-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)- (**III**) и *бис*-(2-метил-3-карбэтоксипиррил-5)- (**IV**)-(2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-3)-метены, три-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)-(**V**), (2-метил-4-карбэтоксиметил-5-карбэтоксипиррил-3)-*бис*-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-2)- (**VI**) и (2,4- диметил-3- карбэтоксипиррил-2)-*бис*- (2- метил-3-карбэтоксипиррил-2)-(**VII**)-метены. Строение **III**—**VII** подтверждено гидрированием **IV** и **V** в соответствующие трипиррилметаны, т. пл. 247° (из разб. сп.) и 265—267° (испр., из разб. сп.) соответственно, и синтезом **V** из 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтоксипиррилкетона и **Ia** в $CHCl_3$ в присутствии $POCl_3$. Аналогично из 3,5,3′,5′-тетраметил-4,4′-дикарбэтокси- или 3,5,3,5′-тетраметилпиррилкетонов и Ia, б получены *бис*-(2,4-диметил-3-карбэтоксипиррил-5)- [выход 80%, т. пл. 193° (из сп.)] и *бис*-(2,4-диметилпиррил-5)-(т. пл. 186° (из разб. сп.))-2-метил-3-карбэтоксипиррил-5-метены и *бис*-(2,4-диметилпиррил-5)-2-метил-3-карбэтоксипиррил-5-метен, т. пл. 242° (испр.; из сп.); пикрат, т. пл. 220° (разл.). 4-часовым кипячением в $CHCl_3$ ХА II с 3 молями 2,4-диметил-5-карбэтоксипиррола в присутствии $POCl_3$ синтезирован ди-(2,4-диметил-5-карбэтоксипиррил-3)-кетон, выход 50%, т. пл. 253° (из сп.). 0,01 моля **Ia**, 5 ммолей II, ХА **II** или ТБЭ **II**, 15—20 *мл* $CHCl_3$ и 5—10 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа, отгоняют $CHCl_3$ и $POCl_3$, остаток встряхивают с $CHCl_3$ и NH_3, отгоняют $CHCl_3$, продукт растворяют в горячем спирте и получают III, выход 90%, т. пл. 178° (из сп.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 231° (разл.; из хлф.-эф.); пикрат, т. пл. 210° (из сп.); спиртовой р-р III с р-ром $NiCl_2$, $(CH_3COO)_2Cu$ или $ZnCl_2$ в разб.

NH_4OH образует комплексные соединения (КС), т. пл. 337° (испр.), 265° и 318° (испр.) соответственно. Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IV**, 85, 216 (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 229—230° (из сп.); КС с $NiCl_2$ т. пл. 353° (испр.); **V**, 40, 219; **VI**, 86, 203 (из сп.), и **VII**, 50, 196. Д. Витковский

21452. Гетероциклические имины и амины. Часть VII. N-замещенные производные фталимидина и их реакции с аминами. Кларк, Элвидж, Голден (Heterocyclic imines and amines. Part VII. N-substituted phthalic imidine derivatives and their reactions with amines. Clark P. F., Elvidge J. A., Golden J. H.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4135—4143 (англ.)

Реакция N-замещ. дииминоизоиндолина с первичными аминами в одних случаях идет с обменом заместителя в экзоциклич. имино-группе: —C(=NR)—NH— + NH_2X → —C(=NX)—NH— + NH_2R; —C(—NRR′)=N— + NH_2X → —C(—NHX)=N— + NHRR′; в других случаях — с внутримолекулярной перегруппировкой: —C(=NR)—NH— + NH_2X → —C(=NX)—NR— + NH_3; —C(=NH)—NH— + $2NH_2X$ → —C(=NX)—NX. Строение полученных в-в определено гидролизом с HCl-к-той и подтверждено УФ-спектрами. 1 *г* дииминоизоиндолина (I) с 5 *мл* CH_3J (18 час., 80°) превращены количественно в йодгидрат 1-амино-3-метилиминоизоиндолина (II), т. пл. 250° (разл.). 5 *г* **I** обработали 10 *мл* жидкого $NHCH_3$ в 20 *мл* спирта при 100° 16 час., упарили и кристаллизовали из C_6H_6. Выход 1,3-диметилиминоизоиндолина (**III**) 56%, т. пл. 172° (разл.; из этилацетата). Тем же методом из 3 *г* **I** и 6 *мл* бензиламина в 25 *мл* спирта (кипячение 24 часа) получен с выходом 76% 1,3-дибензилиминоизоиндолин, т. пл. 160° (из толуола), а из 0,5 *г* **I** и 1 *г* *м*-аминоацетанилида (**V**) кипячением ~ 12 час. в 40 *мл* спирта получено 0,85 *г* полугидрата 1,3-ди-м-ацетамидофенилимино-1-иминоизоиндолина, т. пл. 261° (разл.; из пропиленкарбоната), и 0,3 *г* 3-*м*-ацетамидофенилимино-1-иминоизоиндолина, т. пл. 240—241° (из сп.). **III** получен также взаимодействием 5 *г* фталонитрила (**IV**) с 10 *мл* жидкого $NHCH_3$ в 20 *мл* спирта (100°, 24 часа). Выход **III** 78%; пикрат, т. пл. 264° (разл.; из сп.); хлоргидрат, т. пл. 296° (разл.; из воды-диоксана). Аналогично из 5 *г* **IV** и 10 *мл* C_2H_5NH в 15 *мл* спирта (100°, 36 час.) получен 1,3-диэтилиминоизоиндолин, выход 63%, т. пл. 158°. Р-ция 1 *г* **III** с избытком CH_3J (100°, 15 час.) привела к 0,22 *г* йодгидрата 3-диметиламино-1-метилиминоизоиндолина, т. пл. 269—270° (разл.). Обработкой 4,5 *г* 3-имино-1-оксоизоиндолина (**VI**) 10 *мл* жидкого NH_2CH_3 в 15 *мл* спирта (100°, 18 час.) получено 71% 2-метил-3-метилимино-1-оксоизоиндолина, т. пл. 138,5° (из CH_3OH); аналогично из 1 *г* **VI** и 1 *г* **V** (кипячение, 17 час.) в 20 *мл* спирта получены 61% 3-*м*-ацетамидофенилимино-1-оксоизоиндолина, т. пл. 245—246° (из сп.), а из 2 *г* **VI** и 3 *мл* пиперидина (кипячение, 20 час.) в 25 *мл* спирта — 78% 1-оксо-3-пиперидиноизоиндолина, т. пл. 143° (из этилацетата). CH_3ONa (из 5 *мг* Na и 25 *мл* CH_3OH), 1,74 *г* морфолина и 2,56 *г* **IV** кипятили 3 часа; получили 0,8 *г* 1-имино-3-морфолиноизоиндолина (**VII**), т. разл. 174°; пикрат, т. пл. 240° (разл.). Аналогично из 2,56 *г* **IV** и 1,46 *г* $NH(C_2H_5)_2$ получили 0,5 *г* 3-диэтиламино-1-иминоизоиндолина (**VIII**), т. пл. 59°; пикрат, т. пл. 212° (разл.; из сп.). К 455 *мг* **VII** в 5 *мл* CH_3OH прибавили 197 *мг* анилина (**IX**). Через 24 часа выделили 46% 1-имино-3-фенилиминоизоиндолина (**X**), т. пл. 203° (разл.). **X** с выходом 35% получен в тех же условиях из 1 *г* **VIII** и 460 *мг* **IX**. 433 *мг* **VII** и 5 *мл* бутиламина (**XI**) кипятили до прекращения выделения NH_3, получили 133 *мг* 1,3-дибутилиминоизоиндолина (**XII**), т. пл. 132°. **XII** синтезирован также (выход 56%) кипячением **VIII** с **XI** и (с выходом 49%) р-цией 2 *г* 1-имино-3-фенилиминоизоиндолина с 5 *мл* **XI** в 10 *мл* спирта (кипячение, 18 час.). 0,5 *г* 3-морфолино-1-оксоизоиндолина кипятили 17 час. с 0,5 *г* **IX** в 10 *мл* спирта, выход 1-оксо-3-фенилиминоизоиндолина (**XIII**) 77%, т. пл. 168—171°. 2 *г* **III** и 4 *г* 2-аминопиридина кипятили 11 час. в 7,5 *мл* этилового эфира диэтиленгликоля (**XIV**). Повторной хроматографией бензольного р-ра на Al_2O_3 выделили 492 *мг* 1,3-ди-2′-пиридилиминоизоиндолина, т. пл. 179—180° (из сп.). Аналогично из 596 *мг* **III**, 2 *мл* **IX** и 5 *мл* **XIV** (кипячение, 5 час., хроматография на Al_2O_3 бензольного р-ра) получили 201 *мг* 2-метил-1,3-дифенилиминоизоиндолина (**XV**), т. пл. 190—191° (из сп.). 0,32 *г* **XV** получены также кипячением 12 час. 1 *г* **II**, 25 *мл* **IX** и 25 *мл* спирта. Взаимодействие 1,7 *г* **III** с 3,4 *г* 2,6-диаминопиридина в 10 *мл* **XIV** при кипячении 17 час. привело к 3-(2-аминопиридилимино-6-)-2-метил-1-оксоизоиндолину (выделение хроматографией на Al_2O_3 из р-ра ацетона в C_6H_6, 1 : 10), т. пл. 198° (разл.; из бзл.). УФ-спектры в CH_3OH и воде показали, что **III** имеет максимум в области 3000 А и, следовательно, существует только в форме дииминоизоиндолина. Другие диалкилпроизводные, напр. **XII**, имеют максимум в более длинноволновой области, что указывает на присутствие небольшого кол-ва таутомерной формы с перемещением двойной связи: —C(=NR)—NR′—C(=NR″)—(А) → —C(—NRR′)=N—C(=NR″)—(Б). N-арил и N-гетероилпроизводные существуют преимущественно в форме Б, так как имеют максимум абсорбции в области 3500 А. Часть VI см. РЖХим, 1957, 23012. Л. Яхонтов

21453. Синтез дигидроизоиндола. Борнстейн, Лашуа, Буассель. (Facile synthesis of dihydroisoindole. Bornstein Joseph, Lashua Sherman C., Boisselle Armand P.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1255—1256 (англ.)

Дигидроизоиндол, т. кип. 115°/30 *мм*, т. пл. 16—16,5°, $n^{24}D$ 1,5698, d_4^{20} 1,081; пикрат, т. пл. 195—196° (из сп.); трифторацетильное производное, т. пл. 80,5—81° (из 50%-ного CH_3OH), может быть получен с 72%-ным выходом кипячением (2 часа) в атмосфере N_2 смеси 44 ммолей 2-(*n*-толуолсульфонил)-дигидроизоиндола (I), 0,13 моля фенола, 90 *мл* 48%-ной HBr и 15 *мл* спирта, последующей обработкой охлажд. смеси р-ром NaOH и извлечением продукта эфиром. К кипящему р-ру 0,1 моля дибромида *о*-ксилола в 150 *мл* спирта постепенно приливают 0,1 моля *n*-толуолсульфамида в р-ре 5 *г* Na в 220 *мл* CH_3OH, кипятят 2 часа, приливают 0,1 *л* воды, нейтрализуют CH_3COOH и получают I, выход 48%, т. пл. 175—176° (разл.; из сп.).

Д. Витковский

21454. Производные индола. III. Реакции 4-цианметилиндолов с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты. IV. О получении индолдиуксусной-3,4 кислоты и некоторых ее производных. Плинингер, Зур (Indolderivate. III. Die Umsetzungen des 4-cyanmethylindols mit Oxalsäure-diäthylester. IV. Notiz zur Darstellung der Indol-Diessigsäure-(3,4) und einiger ihrer Derivate. Plieninger Hans, Suhr Klaus), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1980—1984, 1984—1987 (нем.)

III. При нагревании (4 часа, 100°) диэтилового эфира щавелевой к-ты с 4-цианметилиндолом (I) в пиридине в присутствии C_2H_5ONa образуется с хорошим выходом в-во, т. пл. > 300°, растворяющееся в конц. минер. к-тах и разб. р-ре $NaHCO_3$ и являющееся, вероятно, 3-кето-4-окси-5-циан-1,3-дигидробенз-[c,d]-индолом; на холоду эти же компоненты дают этиловый эфир (II) α-оксимино-β-циан-β-(индолил-4)-пропионовой к-ты (III); оксим II, т. пл. 185° (из сп.) (образующийся вместе с неисследованным в-вом, т. пл. 111—113°), гидролизуется горячим спирт. р-ром

NaOH в III, т. пл. 138° (разл.), превращающуюся при перекристаллизации из воды в α-(индолил-4)-β-оксиминопропионитрил, т. пл. 180—183°; ацетильное производное, т. пл. 234° (из сп.). При восстановлении II Zn-пылью и 99%-ной HCOOH получается с 80%-ным выходом этиловый эфир 3-(индолил-4)-аспарагина; аналогичным восстановлением оксима этилового эфира фенилцианпировиноградной к-ты получен этиловый эфир 3-фениласпарагина, выделенный в виде N-бензоильного производного (БП), т. пл. 205° (из CH_3OH), гидролизованный в 3-фениласпарагин, характеризованный в виде БП, т. пл. 207—210° (из водн. CH_3OH), и ацетата, т. пл. 210°. I конденсируется также в кипящем метанольном р-ре CH_3ONa с $CH_3COOC_2H_5$, образуя 2-(индолил-4)-ацетацетонитрил, т. пл. 91—92° (из бзл.). Улучшен выход I. Смесь 10 *г* 1-ацетамино-5,8-дигидронафталина, 0,3 *л* C_6H_6 и 0,3 *л* CH_3COOH обрабатывают (110 мин., 0°) 4%-ным O_3, р-р гидрируют на холоду на Pd/C, отгоняют р-ритель, добавляют смесь 150 *мл* CH_3OH, 5 *г* соды, 5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 60 *мл* воды, через 4 часа разбавляют 0,4 *л* воды, продукт извлекают $CHCl_3$, ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и получают 1-ацетил-4-цианметилиндол, выход 4 *г*, превращаемый (см. РЖХим, 1956, 61539), в I.

IV. I аминометилируется по Манниху в 3-диметиламинометил-4-цианметилиндол (**IV**), превращающийся при нагревании с $(CH_3)_2SO_4$ и р-ром KCN в 3,4-*бис*-цианметилиндол (**V**), гидролизующийся 30%-ным р-ром NaOH в индолдиуксусную-3,4 к-ту (**VI**), т. пл. 213° (из CH_3OH); диметиловый эфир (**VII**), т. пл. 91—92°. При нагревании I с эфирным р-ром этилового эфира диазоуксусной к-ты в присутствии порошка Cu и последующем щел. гидролизе продукта получается 4-цианметилиндолуксусная-3- к-та, т. пл. 185° (из этилацетата); метиловый эфир (**VIII**), т. пл. 126°. При попытках циклизации по Дикману **V, VI, VII или VIII** образуются аморфные, неидентифицируемые продукты. Смесь 4 *мл* 40%-ного р-ра $NH(CH_3)_2$, 8 *мл* CH_3COOH, 2,5 *мл* 40%-ного CH_2O и 5 *г* **I** в CH_3OH оставляют на 1 час и выделяют **IV**, выход 6,3 *г*, т. пл. 91—92° (из сп.). Смесь 6,3 *г* **IV**, 20 *мл* CH_3OH и 3,3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ оставляют на 30 мин., добавляют 4 *г* KCN в 50 *мл* воды, нагревают 30 мин. при 100°, подкисляют CH_3COOH и извлекают этилацетатом **V**, выход 4,5—5 *г*, т. пл. 165° (из бзл.-CH_3OH). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 9802. Л. Щукина

21445. **Конденсация с диспропорционированием. IV. 3-алкилирование индолов первичными и вторичными спиртами. Пратт, Ботимер** (Disproportionative condensations. IV. The 3-alkylation of indoles by primary and secondary alcohols. Pratt Ernest F., Botimer Laurence W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5248—5250 (англ.)

Показано, что индол алкилируется первичными или вторичными спиртами в кипящем *n*-цимоле в присутствии одноименных алкоголятов и катализатора, состоящего из смеси Ni и его окислов, в 3-алкилиндолы, причем выделяется незначительное кол-во H_2. Р-ция может идти, хотя и значительно медленнее, в отсутствие Ni-катализатора; в этом случае она ускоряется добавкой C_6H_5CHO. 3-метилиндол не реагирует в описанных условиях; *трет*-бутиловый спирт не алкилирует индола. Спирты, имеющие β-CH_2-группу, в условиях алкилирования могут самоконденсироваться; так при проведении аналогичного опыта в отсутствие индола из *н*-$C_8H_{13}OH$ получен 2-гексилдеканол, выход 66%, т. кип. 133—137°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4476; из *н*-$C_6H_{13}OH$ — 2-бутилоктанол, алкилирующий индол 3-(2-бутилоктил)-индол, выход 60%, т. кип. 155—170°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5180. Предположено, что индол алкилируется в индолениновой форме RR'C=O, образующимися при р-ции из RR'CHOH. 0,25 моля RR'CHOH разбавляют *n*-цимолом до 110,4 *мл*, добавляют 0,04 моля KOH, кипятят ~1,5 часа с насадкой Дина — Старка, добавляют 0,125 моля индола и 1 *г* катализатора, кипятят несколько часов, фильтруют, приливают 25 *мл* эфира и выделяют (в скобках указаны выход в % и т. пл. в °C и (или т. кип. в °C/*мм* соответствующих в-в) 3-бензил-(81, 106,5—107 (из CH_3OH), пикрат 114), 3-(*n*-метоксибензил)- (26, 87—88), 3-(*n*-метилбензил)- (57, 95—95,5), 3-октил-(58, 125—127/0,2, 33—34), 3-циклогексилметил- (76, 72—72,5 (из CH_3OH)), 3-(2-этилгексил)- (138—142/0,5, $n^{25}D$ 1,5422), 3-(α-фенилэтил)-(45, 76,5—77,5), 3-дифенилметил- (67, 127—128 (из метилциклогексана)), 3-(2-октил)- (148—153/0,3, $n^{25}D$ 1,5329) и 3-циклогексил- (92—92,5 (из CH_3OH)-индолы. Аналогично получают описанные ранее 3-(3-фенилпропил)-, 3-бензил-2-метил- и 3-бензил-2-фенилиндолы. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 37581. Д. Витковский

21456. **Амид натрия в кипящем пиперидине — реактив с разносторонними возможностями применения в химии соединений ароматического ряда. Братертон, Баннет** (Sodium amide in boiling piperidine: a versatile reagent in aromatic chemistry. Brotherton T. K., Bunnett J. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 80 (англ.)

$NaNH_2$ в кипящем пиперидине (I) при нагревании от 2—12 час. превращает ароматич. галоидопроизводные, сульфоны, сульфокислоты и арилмышьяковые к-ты в арилпиперидины, расщепляет диариловые и арилалкиловые эфиры и тиоэфиры и катализирует тримеризацию C_6H_5CN. При действии I на C_6H_5Br образуется N-фенилпиперидин (**II**) (99%; здесь и далее цифры в скобках означают выход). Броммезитилен при действии **I** отщепляет атом Br и превращается в мезитилен (53%). I расщепляет дифенилсульфон на **II** и $C_6H_5SO_2Na$, превращает $C_6H_5SO_3Na$ в **II** (94%), β-нафталинсульфоновокислый Na — в N-(β-нафтил)-пиперидин (91%). Фенилмышьяковая к-та в виде Na-соли при действии I дает II (46%). Фенилфосфорная и бензойная к-ты не реагируют с I. При расщеплении действием I дифениловый эфир дает 92% фенола (**III**) и 86% **II**, анизол дает 82% III и 27% N-метилпиперидина, фенетол образует 97% III, *н*-бутилфениловый эфир дает 66% III и 9% II, бензилфениловый эфир дает 90% **III**, дифенилсульфид — 91% тиофенола (**IV**) и 55% **II**, тиоанизол дает 21% **IV** и 32% **II**. При кипячении I с C_6H_5CN выход 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина составляет 45%. См. также РЖХим, 1957, 785; 57393. Г. Браз

21457. **Производные 4-карбэтокси-4-фенилпиперидина. Морран, Штруббе** (Analgésiques centraux. Dérivés de la 4-carbéthoxy-4-phénylpipéridine. Morren H., Strubbe H.), Ind. chim. belge, 1957, **22**, № 7, 795—798 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

С целью испытания в качестве аналгетиков синтезирован ряд N-замещенных (**Ia — л**) 4-карбэтокси-4-фенилпиперидина (**II**), содержащих в качестве заместителя эфирный радикал R [здесь и далее R **a** $CH_2CH_2OC_2H_5$, **б** $CH_2CH_2OC_4H_9$, **в** $CH_2CH_2OC_6H_{13}$, **г** $CH_2CH_2O(CH_2)_2OH$, **д** $CH_2CH_2OCH_2CH(OH)CH_3$, **е** $CH_2CH_2O(CH_2)_2OC_2H_5$, **ж** $CH_2CH_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$, **з** $CH_3CH_2S(CH_2)_2OH$, **и** $CH_2(CH_2)_2OC_2H_5$, **к** $CH_2(CH_2)_2O(CH_2)_3OH$, **л** $CH(CH_2OC_2H_5)_2$]. Методы синтеза: А) 0,1 моль II, 0,1 моля RCl (**III**), 0,15 моля $N(C_2H_5)_3$ (**IV**) и 100 *мл* ксилола кипятят 8 час., отделяют $IV \cdot HCl$, р-р упаривают, остаток растворяют в разб. HCl, фильтруют, подщелачивают и экстрагируют C_6H_6 I. Б) 0,2 моля **II**, 0,1 моля III и 100 *мл* толуола нагревают 20 час. при 180°, экстрагируют разб. HCl, подщелачивают и экстрагируют C_6H_6 I. В) 0,4 моля II и 0,1 моля III нагревают 20 час. при 70°, добавляют C_6H_6 и NaOH и выделяют I. Г) 0,1 моля II, 0,3 моля

III и 0,2 моля IV нагревают 16 час. при 70°, добавляют C_6H_6, отделяют IV · HCl, испаряют р-ритель, отгоняют в вакууме избыток III и IV, обрабатывают как обычно. Д) 0,1 моля II, 0,1 моля III и 0,3 моля Na_2CO_3 в 150 *мл* C_4H_9OH кипятят 20 час., фильтруют и перегонкой выделяют I. Е) Эфирный р-р 1 моля II и 1,1 моля окиси этилена нагревают 5 час. при 100—125° и перегонкой выделяют Iг и Iж. Ж) 0,22 моля II и 0,1 моля 2-(2-оксиэтилтио)-1-хлорэтана в 100 *мл* эфира оставляют на 2 часа, затем кипятят 5 час., упаривают досуха, остаток экстрагируют C_6H_6 и р-ром NaOH. От органич. слоя отгоняют р-ритель и избыток реагентов, остаток растворяют в смеси C_6H_6-C_6H_{14}, выделяют Iз. З) 0,2 *г-атом* Na растворяют при нагревании в 2 молях $CH_2(CH_2OH)_2$ (V) (атмосфера N_2), к охлажденному р-ру добавляют 0,1 моль хлоргидрата 1-(γ-хлорпропил)-II, перемешивают 15 час. при комнатной т-ре, 10 час. при 40° и 20 час. при 65°, добавляют абс. спирт, фильтруют, отгоняют избыток **V**, остаток обрабатывают водой и C_6H_6 и перегонкой выделяют Iк. Получены I [приведены в-во, метод синтеза, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата (ХГ) в °С]: **Iа**, Б, 50, 135/0,01, —; **Iб**, Б, В, 65(В), 140/0,005, 101; **Iв**, В, 75, 162/0,05, —; **Iг**, Г, А, Д, Е, З, 82(Г) 178/0,02 (т. пл. 47), 117; **Iд**, Г, 70, 180/0,05, —; **Iе**, В, 60, 175/0,5, —; **Iж**, А, 35, 205/0,1, —; **Iз**, Ж, 20, 195/0,1 (т. пл. 74), 140; **Iи**, Г, 55, 145/0,02, —; **Iк**, З, 20, 185/0,01, —; **Iл**, Б, 20, 165/0,05, —. Впервые синтезированы 2-(*н*-гексилокси)-1-хлорэтан из 2-(*н*-гексилокси)-этанола и $SOCl_2$, выход 85%, т. кип. 100—102°/40 *мм*, и 3-(2-хлорэтокси)-2-оксипропан из 2-хлорэтанола и окиси пропилена, выход 40%, т. кип. 87°/12 *мм*. Приведены данные фармакологич. исследований полученных препаратов, на основании которых авторы считают, что ХГ Iг может применяться вместо ХГ морфина.

И. Леви

21458. К изучению реакции Яппа — Клингемана Хенекка, Тимлер, Лоренц, Гейгер (Zur Kenntnis der Japp-Klingemann-Reaktion. Henecka Hans, Timmler Helmut, Lorenz Rudolf, Geiger Walter), Chem. Ber., **1957**, **90**, № **6**, 1060—1069 (нем.)

В связи с поисками удобного синтеза 5-окситриптамина изучено сочетание солей арилдиазониев с этиловым эфиром пиперидон-2-карбоновой-3 к-ты (**I**) и установлено, что в слабощелочном р-ре образуются азосоединения $RC_6H_4N{=}NR'$, где R′ — 3-карбэтоксипиперидон-2-ил-3 (II). Строение II подтверждается тем, что при каталитич. гидрировании они расщепляются на 3-амино-3-карбэтоксипиперидон-2 (**III**) и ароматич. амин, соответствующий исходной соли диазония, а также данными УФ- и ИК-спектров. II устойчивы при умеренном нагревании и длительном хранении, но при обработке водно-спирт. щелочью расщепляются с образованием арилгидразонов 2,3-дикетопиперидина $RC_6H_4NHN{=}\overline{CCH_2CH_2CH_2NHCO}$ (**IV**) — промежуточных продуктов в синтезе 2-кето-2,3,4,5-тетрагидро-β-карболинов (V). Если сочетание проводят в более конц. щел. р-ре, в результате р-ции образуются **IV**. Превращение II в IV происходит также под влиянием к-т; в условиях синтеза индолов по Фишеру из **II** непосредственно образуются **V**. **IV** получают также каталитич. гидрированием арилгидразонов этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной к-ты $RC_6H_4NHN{=}C(COOC_2H_5)CH_2CH_2CN$ (**VI**), сопровождаемым циклизацией. VI (РЖХим, 1953, 3056 и 4589) при нагревании с CH_3COOH превращается в более низко плавящийся изомер (форма β); форма α, плавится выше и неустойчива к к-там. При синтезе **VI** образуются в виде формы α. На основании изучения ИК-спектров полученных **VI** сделан вывод, что β-изомеры представляют собой *цис*-форму, у которой *цис*-положение NH-группы и $COOC_2H_5$-группы фиксировано в виде внутреннего комплекса. При гидрировании α- и β-изомеров VI образуется лишь одна форма **IV**. Та же форма получается и при действии щелочи на II. Р-р соли диазония из 0,25 моля *n*-анизидина (VII), 550 *мл* 1 н. HCl и 17,6 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды смешивают при 0—5° с 0,253 моля **I** в 125 *мл* воды и нейтрализуют р-ром CH_3COONa. Перемешивают 30 мин. при 0—5°, фильтруют, при охлаждении ледяной водой приливают 750 *мл* 1 н. NaOH и через 1 час отфильтровывают II (R = *n*-CH_3O) (**IIа**), выход 78,5%, т. пл. 126—127° (из водн. сп.). Аналогично синтезированы следующие II (указано значение R и т. пл. в °С): H (**IIб**), 91; *n*-CH_3 (**IIв**), 98—100; *м*-CH_3 (**IIг**), 105—106,5; *n*-C_7H_7O, 126; *м*-CH_3O (**IIд**), 92—93,5; *о*-CH_3O (**IIе**), 111; *n*-$NHCOCH_3$ (**IIж**), 200—201. 60 *г* **IIа** нагревают с 240 *мл* лед. CH_3COOH и 120 *мл* конц. HCl (100°, 1 час), выливают в воду и отфильтровывают 7-метокси-V, выход 94,4%, т. пл. 280° (из сп.). Аналогично из **IIб** получают незамещ. **V**, т. пл. 186—187,5°. Р-р $C_6H_5N_2Cl$ из 0,2 моля анилина, 170 *мл* 4 н. HCl и 14 *г* $NaNO_2$ в 35 *мл* воды прибавляют к 35,4 *г* $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH_2CH_2CN$ в 155 *мл* спирта и 155 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, перемешивают 30 мин. при т-ре от 0 до —5° и нейтрализуют 4 н. HCl; выделяется **VI** (R = H) (**VIа**), α-форма, выход 91,8%, т. пл. 158—159° (из CH_3OH). 1 *г* последнего нагревают с 10 *мл* лед. CH_3COOH и получают β-форму **VIа**, т. пл. 91° (из CH_3OH). Аналогично синтезированы следующие VI (указано значение R, т. пл. α-формы и β-формы в °С): *n*-CH_3O (**VIб**), 129, 88; *м*-CH_3O (**VIв**), 120, 100; *n*-C_7H_7O (**VIг**), 148, 108; *n*-Cl (**VIд**), 157—158, 95; *м*-Cl (**VIе**), 143, 83; *n*-NO_2 (**VIж**), 162, 142; 3,4-диметоксифенилгидразон этилового эфира α-кето-γ-цианмасляной к-ты (**VIз**), α-форма, т. пл. 131°, β-форма, т. пл. 138°. **IV** (R = *n*-CH_3O) (**IVа**) синтезирован следующим образом: А) 30,5 *г* **IIа** в 200 *мл* спирта смешивают с 100 *мл* 1 н. р-ра NaOH и оставляют при ~ 20°, пока осадок, выделенный в пробе разбавлением водой, не станет плавиться при ~ 170°. Большую часть спирта удаляют и остаток обрабатывают водой, выход **IVа** 86%, т. пл. 176—178° (из сп.). Б) Р-р *n*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ из 12,3 *г* **VII**, 84 *мл* 4 н. HCl и 7 г $NaNO_2$ в 20 *мл* воды приливают при —10° к р-ру 17,1 *г* **I** в 70 *мл* спирта и 70 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, перемешивают ~ 12 час. и приливают разб. HCl до pH 6—7, выход **IVа** 17 *г*. В) 15 *г* α-формы **VIб** гидрируют в 300 *мл* CH_3OH над 5 *г* скелетного Ni (100 *ат*, 50—70°, 30 мин.) и получают 7 *г* **IVа**. Указанным образом синтезированы следующие IV (приведено значение R, методы получения, т. пл. в °С): H (**IVб**), А, Б, В, 243; *м*-CH_3O, В, 215; *n*-C_7H_7O, А, Б, В, 182; *n*-Cl (**IVв**), В, 216. 123 *г* **IIа** гидрируют в 600 *мл* CH_3OH над 15 *г* скелетного Ni (90°, 50—20 *ат*, 1,5 часа), фильтруют, упаривают, растирают остаток с водой и извлекают эфиром образовавшийся **VII**. Водн. р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в абс. спирте и прибавлением спирт. HCl осаждают хлоргидрат **III**, выход 69,1%, т. пл. 188—189° (из сп.-эф.). Приведены кривые УФ-спектров **IIа—ж**, **IVа—б**, **VIа** (α- и β-формы), кривые ИК-спектров **IIа—б** и **VIа** (α- и β-формы), положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и lg ε) **VIа—з** (α- и β-формы), **IVа**, **б**, **д** и частоты в ИК-спектре **VIа—з** (α- и β-формы). Сообщение VIII см. Chem. Ber., 1949, 82, 112.

Г. Бра[illegible]

21459. Аналоги дигидроэргоалкалоидов. Амиды 1-(3-индолилметил)-пиперидинкарбоновых кислот. Суэйн, Негеле (Dihydroergot analogs. 1-(3-indolylmethyl)-piperidinecarboxamides. Swain Ansel P., Naegele Sara K.), J. Amer. Chem. Soc., **1957**, **79**, № 19, 5250—5253 (англ.)

Взаимодействием индола, CH_2O и N,N-диалкиламидов пиперидинкарбоновых к-т (**Ia—ж**) синтезированы обладающие гипотенсивной активностью аналоги эргоновина (II), (IIIa—в) и (**IVa—и**). Для сравнения, р-цией хлоргидрата (ХГ) N,N-диэтилизонипекотамида (V) с RCl синтезированы производные **V** (**VIa—л**). Аминометилированием индола по Манниху получены N-(3-индолилметил)-нипекотиновая [т. пл. 165—166° (разл.)] и -изонипекотиновая [т. пл. 228° (разл.)] к-ты, ХГ их метиловых эфиров, т. пл. 169—170° и 188,5—189° соответственно, и ХГ этилового эфира N-(3-индолилметил)-пипеколиновой к-ты, т. пл. 150—151°. К 0,2 моля пиколиновой к-ты и 0,7 моля $NH(C_2H_5)_2$ в 0,1 *л* толуола постепенно добавляют 0,22 моля P_2O_5, кипятят 4 часа, приливают при 0° избыток 10%-ного р-ра NaOH, органич. слой перегоняют и получают ХГ N,N-диэтилпиколинамида (**VII**), выход 46%, т. пл. 128—128,5° (из сп.). К взвеси 0,16 моля ХГ хлорангидрида никотиновой к-ты в смеси 0,1 *л* C_6H_6 и 27 *мл* пиридина добавляют 0,49 моля диизопропиламина, кипятят 15 мин. и на следующий день выделяют N,N-диизопропилникотинамид, выход 71%, т. пл. 101° (из C_6H_{14}); ХГ, т. пл. 182—183°. Аналогичными способами получают (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °C): N,N-диметил-(60—60,5°, ХГ 145—146°), N,N,-диизопропил (102—103), N-(α-карбэтоксиэтил)-(67—68) и N-этил-N-бензил-(ХГ 156—157)-изоникотинамиды. 65 ммолей VII в 75 *мл* CH_3OH гидрируют при 3—4 *ат* над 0,4 *г* Pt (из PtO_2) и выделяют ХГ N,N-диэтилпипеколинамида (VIII), выход 81%, т. пл. 239—240° (гидрат, из CH_3OH-эф.). Аналогично получают: N,N,-диизопропилнипекотинамид, 97—99; ХГ **Ia**, 169—170; ХГ **Iб** 162—163; ХГ **Iв**, 260—261; **Iг**, 97—99; ХГ, 300—301 (разл.); ХГ **Iд**, 180—180,5; **Ie**, 110—112; ХГ **Iж**, 229—230. 43 ммоля VIII, 44 ммоля индола и 44 ммоля 37%-ного CH_2O в 30 *мл* CH_3OH оставляют на 3 дня в темноте при ~20°, р-р разбавляют эфиром и получают **II**, выход 52%, т. пл. 169—171° (из CH_3OH-эф.); аналогично из **Ia—ж** с выходами до 93% получают **IIIa**, 194,5—195; **IIIб**, 188—189; IIIв, 177—179; **IVa**, 196—197; **IVб**, 166—167; IVв, 188—189; **IVг**, 170—172; пикрат, 171—172; **IVд**, 246—247 (разл.); **IVe**, 217—218 (разл.); пикрат, 187—188; IVж, 192—193; **IVз**, 195—196; **IVи**, 176—177. Смесь 0,05 моля V, 0,05 моля $C_6H_5OCH_2CH_2Br$, 75 ммолей Na_2CO_3 и 50 *мл* CH_3OH кипятят 26 час., приливают 0,3 *л* эфира, пропускают в р-р HCl и получают ХГ VIe, выход 47%, т. пл. 160—161°. 0,06 моля йодэтилата

I: R = H; **a** R′ = R″ = CH_3; **б** R′ = H, R″ = C_2H_5; **в** R′ = R″ = C_2H_5; **г** R = R′ = $CH(CH_3)_2$; **д** R′ = H, R″ = $CH(CH_3)COOC_2H_5$; **e** R′ = H, R″ = $C_6H_5CH_2$; **ж** R′ = C_2H_5, R″ = $C_6H_5CH_2$; **II** R = H, R′ = 2-$CON(C_2H_5)_2$; **IIIa** R = H, R′ = 3-$CONH_2$; **б** R = H, R′ = 3-$CON(C_2H_5)_2$; **в** R = H, R′ = 3-$CON[CH(CH_3)]_2$; **IVa** R = H, R′ = 4-$CONH_2$; **б** R = H, R′ = 4-$CON(CH_3)_2$; **в** R = H, R′ = 4-$CONHC_2H_5$; **г** R = H, R′ = 4-$CON(C_2H_5)_2$; **д** R = CH_3, R′ = 4′$CON(C_2H_5)_2$; **e** R = H, R′ = 4-$CON[C(CH_3)_2]_2$; **ж** R = H, R′ = 4-$CONHCH_2C_6H_5$; **з** R = H, R′ = 4-$CON(C_2H_5)(CH_2C_7H_5)$; **и** R = H, R′ = $CONHCH(CH_3)COOC_2H_5$; **VI** R′ = R″ = C_2H_5; **a** R = CH_3, **б** R = C_2H_5, **в** R = CH_3CO, **г** R — $C_5N_5CH_2$, **д** R = $C_6H_5CH_2CH_2$, **e** R = $C_6H_5OCH_2CH_2$, **ж** R = C_6H_5CO, **з** R = $C_6H_5COCH_2$, **и** R = $C_6H_5NHCOCH_2CH_2$, **к** R = β-нафтилметил, **л** R = 5-инданилметил

N,N-диэтилизоникотинамида (т. пл. 105—106°) гидрируют в CH_3OH над Pt (из PtO_2) при 3,5 *ат* и 20° и выделяют йодгидрат (ИГ) **VIб**, выход 91%, т. пл. 124—126° (из CH_3OH-эф.). Аналогичными путями синтезируют ИГ **VIa**, 141—142; **VIв**, т. кип. 168—170°/0,5 *мм*; ХГ **VIг**, 221—222; ХГ **VIд**, 251,5—252,2; **VIж**, 96—97; ХГ **VIз**, 201—202; ХГ **VIи**, 214—215; ХГ, **VIк**, 224—225, и ХГ **VIл**, 202—203.

Д. Витковский

21460. **Алкоксипроизводные β-пиперидинопропиофенона и родственных соединений. Бокстaлер, Райт** (Alkoxy derivatives of β-piperidinopropiophenone and related compounds. Bockstahler Earl R., Wright Donald L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 9, 542—545 (англ.)

В поисках новых местноанестезирующих и спазмолитич. в-в синтезированы хлоргидраты (ХГ) β-пиперидинопропиофенонов, *п*-$ROC_6H_4COCH_2CH_2NC_5H_{10}\cdot HCl$ [**Ia—o**, где **a** R = C_2H_5, **б** R = *н*-C_3H_7, **в** R = $CH(CH_3)_2$, **г** R = *н*-C_4H_9, **д** R = *изо*-C_4H_9, **e** R = $CH(CH_3)C_2H_5$, **ж** R = *н*-C_5H_{11}, **з** R = *изо*-C_5H_{11}, **и** R = *н*-C_6H_{13}, **к** R = *н*-C_7H_{15}, **л** R = *н*-C_8H_{17}, **м** R = $C_6H_5CH_2$, **н** R = *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2$, **o** R = $C_6H_5OCH_2CH_2$], $RC_6H_4COCH(R')CH_2NC_5H_{10}\cdot HCl$ (**IIa—e**, где **a** R = 2-*н*-C_4H_9O, R′ = H; **б** R = H, R′ = C_2H_5; **в** R = H, R′ = *н*-C_4H_9; **г** R = 4-*н*-C_4H_9O, R′ = CH_3; **д** R = 4-*н*-$C_6H_{13}O$, R′ = C_6H_5; **e** R = C_3H_7COO, R′ = H), ХГ 2,4-диэтокси-(**IIIa**), 2,5-диэтокси-(**IIIб**), 3,4-диэтокси-(**IIIв**), 2,4-ди-*п*-бутокси-(**IIIг**), 2,5-ди-*н*-бутокси-(**IIIд**) и 3,4-ди-*н*-бутокси-(**IIIe**)-β-пиперидинопропиофенонов, а также ХГ β-амино-(**VIa**), β-диметиламино-(**IVб**), β-метиламино-(**IVв**), β-диэтиламино-(**IVг**) и β-морфолино (**IVд**)-*п*-*н*-бутоксипропиофенонов и *п*-*н*-пропокси-γ-пиперидинобутирофенона (**V**). Некоторые из синтезированных в-в обладают заметной местоанестезирующей и антибактериальной активностью. Исходные кетоны *п*-ROC_6H_4COR' [**VIa—e**, где **a** R = $CH(CH_3)C_2H_5$, R′ = CH_3; **б** R = *н*-C_7H_{13}; R′ = CH_3; **в** R = *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2$, R′ = CH_3; **г** R = $C_6H_5OCH_2CH_2$, R′ = CH_3; **д** R = *н*-C_4H_9, R′ = CH_2CH_2Cl; **e** R = C_3H_7CO, R′ = CH_3], 2-*н*-$C_4H_9OC_6H_4COCH_3$ (**VII**) и 3,4-(*н*-$C_4H_9O)_2$-$C_6H_3COCH_3$ (**VIII**) синтезированы различными путями: **VIa**, т. кип. 119—120°/3 *мм*; **VIб**, т. кип. 164—166°/3 *мм*; **VIв**, т. кип. 150—152°/4 *мм*; **VIг**, т. пл. 141—142,5°, и **VII**, т. кип. 119—120°/3 *мм*, получены кипячением *п*- или *о*-$HOC_6H_4COCH_3$ с RBr в спирте в присутствии K_2CO_3; **VIд**, т. пл. 51—52°, и **VIII**, т. кип. 158—160°/3 *мм*, т. пл. 42—44°, — из соответствующих спиртов и CH_2ClCH_2COCl или CH_3COCl; **VIe**, т. кип. 141°/3 *мм*, т. пл. 37—38°,— кипячением *п*-$HOC_6H_4COCH_3$ с $(C_3H_7CO)_2O$. Смесь 28,7 *г* *п*-$C_2H_5OC_6H_4COCH_3$, 36,3 *г* ХГ пиперидина, 13,5 *г* CH_2O, 0,75 *мл* конц. HCl, 157,5 *мл* CH_3NO_2, 22,5 *мл* спирта и 45 *мл* толуола кипятят 1 час, удаляя образующуюся воду, и получают **Ia**, выход 54%, т. пл. 179,5—180,5° (из $CH_3COC_2H_5$); аналогично получают (здесь и далее указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **Iб**, 43, 165—166; **Iв**, 51, 181,5—183; **Iг**, 53, 176—178; **Iд**, 18, 172—174; **Ie**, 34, 166—167; **Iж**, 64, 155,5—157; **Iз**, 36, 173—175; **Iи**, 28, 153—154; **Iк**, 20, 146—148; **Iл**, 33, 145—146; **Iм**, 48, 165—167; **Iн**, 27, 134—136; **Io**, 64, 176—178; **IIa**, 67, 132—134; **IIб**, 15, 140—142; **IIв**, 18, 147—149; **IIг**, 65, 170—172; **IIд**, 42, 136—137 (основание, т. пл. 63—65°); **IIe**, 35, 174—174,5; **IIIa**, 53, 159—161; **IIIб**, 27, 138,5—140; **IIIв**, 61, 181—183; **IIIг**, 60, 155—157; **IIIд**, 49, 126—128, и **IIIe**, 53, 166—168. **IVa**, т. пл. 168—170° (из CH_3OH-этилацетата) синтезируют по Габриэлю из фталимида-K и *п*-*н*-бутокси-β-хлорпропиофенона (**IX**) через *п*-*н*-бутокси-β-фталимидопропиофенон, т. пл. 102—103° (из сп.). Обычным способом из **IX** получают **IVб**, 77, 142—143; **IVв**, 10, 148—150; **IVг**, 52, 134,5—136, и **IVд**, 45, 168—170. Получение **V**, т. кип. 194—195°/3 *мм*; ХГ, т. пл. 142—143° (см. Humphlett W. J. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 4020).

Л. Щукина

21461. **Гетероциклические соединения. 49. Синтетические обезболивающие вещества. XI. Сложные эфиры 1-карбалкоксиалкил-2,5-диметил-4-пиперидолов. Назаров И. Н., Кругликова Р. И., Бухтенко Л. А.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 88—93

При взаимодействии α-формы 2,5-диметилпиперидола-4 (I) с $ClCH_2COOC_2H_5$ (Ia) получен тот же изомер 1-карбэтоксиметил-2,5-диметилпиперидола-4 (II), который образуется при гидрировании 1-карбэтоксиметил-2,5-диметилпиперидона-4 (III). При конденсации I с $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ (IIIa) и $C_2H_5CHBrCOOC_2H_5$ (IIIб) по-

лучены соответственно α-изомеры 1-α-карбэтоксиэтил- (IV) и 1-α-карбэтоксипропил-2,5-диметилпиперидола-4 (V). Присоединение $CH_2{=}CHCOOCH_3$ (**Va**) к I приводит к образованию α-изомера 1-β-карбометоксиэтил-2,5-диметилпиперидола-4 (VI). При р-ции с $(CH_3CO)_2O$ (**VIa**), $(C_2H_5CO)_2O$ (**VIб**) или C_6H_5COCl (**VIв**) **II**, **IV**, **V** и **VI** превращаются в соответствующие ацетаты, пропионаты или бензоаты. К р-ру 38 *г* **I** в 45 *мл* спирта прибавляют 16,6 *г* **Ia**, оставляют на 24 часа при ~20°, нагревают 3 часа при 80—90°, спирт отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 75 *мл* воды и экстрагируют эфиром, получают **II**, выход 64%, т. пл. 95—96° [из бзл.-бзн. (1 : 2)]; пикрат, т. пл. 151—152° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 131—132° [из ацетона (**VII**)]. Водн. слой насыщают поташом и экстрагируют эфиром, получают 15,5 *г* **I**. Гидрируют 27 *г* **III** при 125 *ат* над 5 *г* скелетного Ni, получают 7,6 *г* **II**; из каждой фазы (17,5 *г*) после перегонки (т. кип. 125,5—126°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4751) выделяют дополнительное кол-во **II**. Смесь 20 *г* **I**, 120 *мл* **VII** и 13,8 *г* **IIIa** оставляют на 24 часа при ~20° и нагревают 18 час. при 60°; получают **IV**, выход 63%, т. кип. 129—132°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4761; хлоргидрат, т. пл. 169—170° (из **VII**). Смесь 35 *г* **I**, 27 *г* **IIIб** и 150 *мл* **VII** нагревают 24 часа при 60°, отделяют бромгидрат **I** (**VIIa**), фильтрат нагревают 12 час. при 60° и отделяют **VIIa**; из р-ра получают **V**, выход 54%, т. кип. 138—140°/2,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,4798; хлоргидрат — плохо кристаллизующееся масло. Р-р 23 *г* **I** в 20 *г* **Va** нагревают 6 час. при 110—120°, получают **VI**, выход 75%, т. кип. 122—126°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 129—132°; пикрат, т. пл. 153—153,5° (из сп.). Р-р 2 *г* **II** в 10 *г* **VIa**, насыщ. сухим HCl, нагревают 5 час. при ~100°, охлаждают, пропускают сухой HCl, упаривают в вакууме и остаток обрабатывают эфиром, получают хлоргидрат ацетата **II**, выход 96%, т. пл. 165,5—166,5° (переосаждение эф. из сп.). Аналогично получают: из 6 *г* **II** и 39 *г* **VIб** 7,8 *г* хлоргидрата пропионата **II**, т. пл. 146—147° (переосаждение эфиром из сп.); из 10 *г* **VI** и 49,2 *г* **VIa** — 7,5 *г* хлоргидрата ацетата **VI**, т. пл. 161,5—162° (из абс. сп.); из 11 *г* **VI** и 33 *г* **VIб** — 9,7 *г* хлоргидрата пропионата **VI**, т. пл. 131,5—132° (из абс. сп.); из 2,5 *г* **IV** и 13 *г* **VIб** — 1,8 *г* пропионата **IV** (хлоргидрат не удалось закристаллизовать), т. кип. 135—137°/3,5 *мм*. Смесь 0,7 *г* **II**, 3,2 *г* **VIa** и 0,3 *г* конц. H_2SO_4 нагревают 3 часа при ~100°, получают 0,62 *г* сульфата ацетата **II**, т. пл. 226—227° (разл.; из 50%-ного сп.). Р-р 4 *г* **II** в 13 *г* **VIв** нагревают 4 часа при 100—105°, избыток **VIв** отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают эфиром, получают 5,2 *г* хлоргидрата бензоата **II** (**VIII**), т. пл. 166—167° (переосаждение эф. из сп.). Аналогично получают: из 18 *г* **VI** и 75 *г* **VIв** — 18,9 *г* хлоргидрата бензоата **VI**, т. пл. 181—181,5° (из сп.); из 6,5 *г* **IV** и 20 *г* **VIв** — 5 *г* хлоргидрата бензоата **IV**, т. пл. 193,5—194° (из сп.); из 6 *г* **V** и 20 *г* **VIв** — 3 *г* бензоата **V**, т. кип. 185—190°/4,5 *мм*. Только **VIII** обладает анестезирующим действием, близким к новокаину; остальные соединения заметной физиологич. активностью не обладают; таким образом, замена алкила у азота на карбоксиалкильную группу в бензоатах 1-алкил-2,5-диметилпиперидолов-4 приводит к снижению анестезирующей активности соединения. Сообщение 48 см. РЖХим, 1957, 60591. Г. Швехгеймер

21462. Гетероциклические соединения. 50. Синтетические обезболивающие вещества. XIII. Действие первичных аминов на β,β-диметилдивинилкетон и 1-метокси-5-метилгексен-4-он-3. Сложные эфиры 1,2,2-триметил-4-фенилпиперидола-4. Назаров И. Н., Макин С. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 94—100

Реакция *изо*-$C_3H_7NH_2$ (**I**) с β,β-диметилдивинилкетоном (**II**) при ~20° или при 60—65° приводит к 1-изопропиламино-5-метилгексен-4-ону-3 (**III**); последний для доказательства строения гидрирован в 1-изопропиламино-5-метилгексанон-3 (**IV**), который получен также встречным синтезом из **I** и $CH_3CH(CH_3)CH_2CO{-}CH{=}CH_2$ (**IVa**). Взаимодействие **II** с CH_3NH_2 ведет к 1,2,2-триметилпиперидону-4 (**V**). При действии CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$ или **I** на 1-метокси-5-метилгексен-4-он-3 (**VI**) при ~20° образуются неустойчивые метоксикетоамины $CH_3OCH_2CH_2COCH_2C(CH_3)_2NHR$ (**VII**), почти полностью распадающиеся на исходные компоненты при перегонке в вакууме. В то же время действие водн. р-ров CH_3NH_2 или **I** на **VI** при 60—65° приводит к **V** или 1-изопропил-2,2-диметилпиперидону-4 (**VIII**) соответственно. При р-ции **V** с C_6H_5Li образуется 1,2,2-триметил-4-фенилпиперидол-4 (**IX**), для которого получены ацетат (**X**) и пропионат (**XI**). Хлоргидрат **XI** обладает аналгетич. действием, равным действию морфина и составляющим 50—60% от действия промедола; хлоргидрат **X** не обладает обезболивающим действием. Смесь 1,5 *л* CH_3OH, 40 *г* тонкоизмельченной $HgSO_4$ и 2 *кг* $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CCH{=}CH_2$ перемешивают 13 час. при 38—40°, добавляя в 2 приема через 6 и 10 час. после начала р-ции еще 35 *г* $HgSO_4$, и промывают насыщ. р-ром K_2CO_3, получают **VI**, выход 90%, т. кип. 76—79°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4555. **I** получают из **VI** в присутствии *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. К смеси 10 *г* **I** и 3 капель воды прибавляют при т-ре не выше 60° 19,4 *г* **II** и оставляют на 20 мин., получают **III**, выход 76%, т. кип. 68—69°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4659, d_{20}^{20} 0,9015; хлоргидрат, т. пл. 128—129° (из ацетона). Смесь 22 *г* **II** и 18 *г* 66%-ного водн. р-ра **I** нагревают 6 час. при 60—65°, получают **III**, выход 31%. Р-р 4,5 *г* **III** в 15 *мл* спирта гидрируют над скелетным Ni, получают 3 *г* **IV**, т. кип. 52°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4365, d_{20}^{20} 0,8666; хлоргидрат, т. пл. 85—86° (из ацетона). К 16 *г* **IVa** прибавляют при т-ре не >50° за 20 мин. 9 *г* **I** и нагревают 1 час при 50—55°, получают 12 *г* **IV**. В 22 *г* **II** при 20° и перемешивании медленно пропускают 5 *г* газообразного CH_3NH_2 и оставляют на 2 часа при ~ 20°, получают 5 *г* **V**, т. кип. 52—53°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4688, d_{20}^{20} 0,9582; пикрат, т. пл. 150° (разл.; из сп.). К 21,3 *г* свежеперегнанного **VI** прибавляют за 15 мин. 20 *г* 25%-ного водн. р-ра CH_3NH_2, оставляют на 1,5 часа, подкисляют на конго 18%-ной HCl, экстрагируют эфиром, водн. слой обрабатывают K_2CO_3, экстрагируют эфиром, эфир удаляют при т-ре не выше 20° и остаток выдерживают 3 часа в вакууме 1,5 *мм*, получают 14,8 *г* неочищ. **VII** ($R = CH_3$) хлоргидрат — масло; аналогично получают **VII**, где $R = C_2H_5$ и $(CH_3)_2CH$. Смесь 284 *г* **VI**, 216 *г* 30%-ного водн. р-ра CH_3NH_2 и 250 *мл* CH_3OH нагревают в стальном баллоне 4,5 часа при 60°, подкисляют на конго 18%-ной HCl, CH_3OH отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, водн. слой обрабатывают твердой щелочью и экстрагируют эфиром, получают **V**, выход 22,5%. Аналогично (6 час., 63—68°) из 300 *г* **VI**, 250 *мл* CH_3OH, 150 *г* **I** и 300 *мл* воды получают **VIII**, выход 20,5%, т. кип. 58—60°/2 *мм*, т. пл. 40—41° (из бзн.); хлоргидрат, т. пл. 138—139° (из сп.). К р-ру C_6H_5Li (из 2 *г* Li и 20,6 *г* C_6H_5Br в 50 *мл* абс. эф.) при охлаждении смесью снега с солью прибавляют за 1 час 14,1 *г* **V**, перемешивают 6 час. при ~ 20° и 2 часа при кипении, гидролизуют 50 *мл* воды, водн. слой экстрагируют эфиром, эфир встряхивают с 10%-ной HCl, кислый водн. р-р обрабатывают твердой щелочью и экстрагируют эфиром; после отгонки эфира и кристаллизации остатка из бензина получают 9,5 *г* **IX**; из маточного р-ра получают еще 3,5 *г* **IX**, т. кип. 125—130°/2,5 *мм*; общий выход **IX** 60%, т. пл. 116—117° (из бзн.); хлоргидрат, т. пл. 209—210° (из сп.-ацетона). Смесь 2,7 *г* хлоргидрата **IX**, 6 *мл* CH_3COCl и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 10 час. при 90—100°, легколетучие в-ва отгоняют в вакууме и остаток промывают эфиром, получают 2,7 *г* хлоргидрата **X**, т. пл. 223—224°

(из ацетона). Смесь 10 *г* **IX**, 15 *мл* сухого C_6H_6, 35 *мл* C_2H_5COCl и 0,4 *г* Mg-стружек нагревают при 60—65° и перемешивании 5 час., летучие в-ва удаляют в вакууме, остаток промывают эфиром, растворяют в 20 *мл* воды, обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 4,4 *г* продукта дегидратации **IX**, т. кип. 95—100°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5547, и 5,3 *г* **XI**, т. кип. 138—142°/2,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 169,5—170° (из ацетона). Смесь 4,9 *г* IX, 15 *мл* C_2H_5COCl, 15 *мл* сухого C_6H_6 и 0,3 *г* Mg-стружек нагревают 10 час. при 95° и перемешивании и обрабатывают как описано выше, получают 3,8 *г* продукта дегидратации **IX**, т. кип. 88—89°/3 *мм*; пикрат, т. пл. 130—132° (из сп.). Г. Швехгеймер

21463. **Гетероциклические соединения. 51. Синтетические обезболивающие вещества. XIV. Сложные эфиры 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 с функциональными группами при ацильном остатке. Аналоги промедола и изопромедола. I. Назаров И. Н., Макин С. М., Грапов А. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 101—110

Взаимодействием γ-изомера 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 (I) с хлорангидридами соответствующих к-т синтезированы: метоксиацетат **I (II)**, этоксиацетат I (III), β-феноксипропионовый эфир **I (IV)**, этилмеркаптоацетат **I (V)**, β-этилмеркаптопропионовый эфир I (VI), никотиновый эфир **I (VII)** и изоникотиновый эфир **I (VIII)**. Р-ция хлоргидрата **I (IX)** с хлорангидридами к-т приводит к получению: фенилтиогликолевого эфира **I (X)**, хлорацетата **I (XI)**, бромацетата I (XII), β-бромпропионового эфира I (XIII) и β-хлорпропионового эфира **I (XIV)**. При р-ции $ClCH_2CH_2COCl$ с **I** в присутствии Mg образуется акриловый эфир I (**XV**), очевидно, в результате дегидрохлорирования **XIV** во время перегонки; для доказательства строения **XV** гидрирован над Pd в пропионовый эфир I (промедол). Все попытки получения **XV** из I и $CH_2{=}CHCOCl$ оказались неудачными. В то же время из I и $CH_2{=}C(CH_3)COCl$ с хорошим выходом получается метакриловый эфир **I (XVI)**, который при гидрировании превращается в изомасляный эфир **I** (XVII). При р-ции 1-изопропил-2,5-диметил-4-фенилпиперидола-4 (**XVIII**) с $C_2H_5SCH_2CH_2COCl$ образуется β-этилмеркаптопропионовый эфир **XVIII (XIX)**. **XV** и XVI обладают обезболивающей активностью, близкой к активности морфина, но они в 2—3 раза менее активны, чем промедол; **IV** обладает анестезирующей активностью, одинаковой с дикаином, при значительно меньшей токсичности; **XIV** по анестезирующему действию почти в 2 раза превосходит новокаин; остальные в-ва практически лишены физиологич. активности. Смесь 53 *г* $CH_2{=}CHCN$ и 300 *мл* конц. HCl перемешивают 4 часа при 90—100°, жидкую фазу упаривают в вакууме и остаток экстрагируют эфиром, получают 55 *г* $ClCH_2CH_2COOH$, т. кип. 92—93°/9 *мм*; аналогично получают $BrCH_2CH_2COOH$. Смесь 84 *г* $C_2H_5SCH_2CH_2CN$ и 140 *г* конц. HCl перемешивают 3,5 часа при 80° и 40 мин. при 100° и водн. фазу экстрагируют эфиром, получают $C_2H_5SCH_2CH_2COOH$, выход 84%, т. кип. 97—100°/2 *мм*, т. пл. 28—30°; аналогично получают $C_6H_5OCH_2CH_2COOH$, выход 95%. Смесь 53,4 *г* $C_2H_5SCH_2CH_2COOH$ и 47,6 *г* $SOCl_2$ выдерживают 5 час. при ~20° и 1,5 часа при 40°, получают $C_2H_5SCH_2CH_2$-$COCl$ (**XX**), выход 96%, т. кип. 80—81°/11 *мм*; аналогично (используя 1,5—2-кратное кол-во $SOCl_2$) получают: $ClCH_2CH_2COCl$ (**XXI**), т. кип. 72—75°/63 *мм*; $BrCH_2CH_2COCl$ (**XXII**), т. кип. 110—112°/190 *мм*; C_6H_5-OCH_2CH_2COCl (**XXIII**), т. кип. 98°/2 *мм*; $C_6H_5SCH_2COCl$ (XXIV), т. кип. 120—123°/12 *мм*. От смеси 29 *г* CH_3-OCH_2COOH и 64 *г* C_6H_5COCl медленно отгоняют фракцию до т. кип. 132°, которую вторично перегоняют в присутствии 1,5 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$, получают CH_3OCH_2-$COCl$ (**XXV**), выход 70,5%, т. кип. 109—112°/748 *мм*; аналогично получают: $C_2H_5OCH_2COCl$ (**XXVI**), т. кип. 125—129°; $BrCH_2COCl$ (**XXVII**), т. кип. 115—117°; $CH_2{=}CHCOCl$, т. кип. 74—77°; $CH_2{=}C(CH_3)COCl$ (**XXVIII**), т. кип. 98—100°. Смесь 6 *г* I, 7 *мл* **XXV**, 7,5 *мл* сухого C_6H_6 и 0,3 *г* стружек Mg перемешивают 3,5 часа при 80—90°; осадок промывают эфиром, растворяют в 30 *мл* воды, обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают **II**, выход 75,3%, т. кип. 138—140°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 211—212° (из сп.-ацетона). Аналогично получают (перечислены кол-во **I** в *г*, используемый хлорангидрид, его кол-во в *г*, кол-во стружек Mg в *г*, кол-во C_6H_6 в *мл*, т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, изменения в методике, полученный эфир, его выход в *г*, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. хлоргидрата в °С): 8, **XXVI**, 13 *мл*, 0,3, 10, 95—100, 10,5, —, **III**, 6,1, 120—122/0,2, 192—193 (из ацетона-сп.); 11, **XXIII**, 25, 0,3, 15, 100—102, 10, после нагревания добавлено 35 *мл* воды, **IV**, 7,3, 182—185/0,5, 181—182,5 (из ацетона); 10,9, **XX**, 19, 0,3, 15, 80—90, 7, —, **VI**, 4,8, 175—178/2, 171—172 (из ацетона). Смесь 10 *г* I, 15,9 *г* $C_2H_5SCH_2$-$COCl$, 0,3 *г* стружек Mg и 11 *мл* сухого C_6H_6 нагревают 9 час. при 85—98°, C_6H_6 отгоняют в вакууме, остаток растворяют в воде и обрабатывают Na_2CO_3, получают 3,05 *г* **V**, т. кип. 149—151°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 178—179° (из ацетона). К р-ру 7 *г* **I** в 7 *мл* сухого $CHCl_3$ понемногу прибавляют 5,2 *г* хлорангидрида никотиновой к-ты и оставляют на 24 часа, получают монохлоргидрат **VII**, т. пл. 193—195° (из ацетона); р-р 2,2 *г* последнего в воде обрабатывают NH_4OH и экстрагируют эфиром, получают 1,5 *г* **VII**, т. пл. 106—107,5° (из изооктана). К р-ру 8 *г* **I** в 7 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 5,5 *г* хлорангидрида изоникотиновой к-ты, оставляют на 24 часа, растворяют в воде, промывают эфиром, водн. слой обрабатывают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 1,75 *г* **VIII**, т. пл. 134—135° (из бзн.). Смесь 6 *г* **IX**, 5 *г* **XXIV** и 4,5 *мл* $CHCl_3$ нагревают 14 час. при 120—140° и добавляют 2 *мл* эфира, получают 0,5 *г* хлоргидрата **X**, т. пл. 166—167° (из ацетона); маточные р-ры упаривают, промывают эфиром, растворяют в воде, обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 1,7 *г* **X**, т. кип. 180—185°/1,5 *мм*. Смесь 2 *г* **IX**, 3 *мл* $ClCH_2COCl$ и 3 *мл* $CHCl_3$ нагревают 17 час. при 80°, отгоняют $CHCl_3$ и избыток $ClCH_2COCl$ в вакууме и добавляют 2 *мл* эфира, получают 0,4 *г* хлоргидрата **XI**, т. пл. 214—215° (из сп.). Смесь 6 *г* **IX**, 4 *г* **XXVII** и 4 *мл* $CHCl_3$ нагревают 14 час. при 120—140°, отгоняют легколетучие в-ва в вакууме и добавляют 10 *мл* ацетона, получают 0,3 *г* хлоргидрата **XII**, т. пл. 201,5—202° (из сп.). Смесь 8 *г* **IX**, 7 *г* **XXII** и 5,5 *мл* $CHCl_3$ нагревают 17 час. при 100—120°, получают 3,2 *г* хлоргидрата **XIII**, т. пл. 169,5—170° (из сп.). Смесь 8 *г* **IX**, 8 *мл* **XXI** и 5 *мл* $CHCl_3$ нагревают 15 час. при 90° и добавляют несколько капель сухого эфира, получают 5,3 *г* хлоргидрата **XIV**, т. пл. 178—179° (из ацетона-сп.). К смеси 8 *г* **I**, 0,3 *г* стружек Mg и 10 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют за 30 мин. при перемешивании 17 *г* **XXI**, перемешивают 5 час. при 95°, добавляют 25 *мл* воды, промывают эфиром, водн. р-р обрабатывают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 2,4 *г* **XV**, т. кип. 128—130°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 215—216° (из ацетона). Смесь 10,9 *г* **I**, 13 *г* **XXVIII**, 0,3 *г* стружек Mg и 10 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 10 час., легкокипящие в-ва отгоняют в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* воды, промывают эфиром, водн. р-р обрабатывают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 10,5 *г* **XVI**, т. кип. 120—122°/0,2 *мм*; хлоргидрат (**XVIa**), т. пл. 231—232° (из ацетона). К р-ру 1 *г* **I** в 1,5 *мл* сухого $CHCl_3$ по каплям прибавляют 1,5 *мл* **XXVIII**, оставляют на сутки и добавляют несколько капель эфира, получают 0,85 *г* **XVIa**. Р-р 4,5 *г* **XVI** в 2 *мл* абс. спирта гидрируют над скелетным Ni, спирт удаляют в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* абс. эфира и насы-

щают сухим HCl, получают 4 *г* хлоргидрата **XVII**, т. пл. 207—208° (из ацетона). Смесь 8,2 *г* **XVIII**, 12,7 *г* XX, 0,2 *г* стружек Mg и 10 *мл* сухого C_6H_6 нагревают 6 час. при 93—95°; после обычной обработки получают 3,8 *г* XIX, т. кип. 179—181°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 160—161,5° (из ацетона). Г. Швехгеймер

21464. Гетероциклические соединения. 52. Синтез 1-γ-алкоксипропилпиперидонов-4 и 1-γ-диалкиламинопропилпиперидонов-4. 53. Синтетические обезболивающие вещества. XV. Синтез 2,5-диметил-4-фенилпиперидолов-4 и их сложных эфиров, содержащих при азоте γ-замещенные пропильные радикалы. Аналоги промедола и изопромедола. II. Назаров И. Н., Макин С. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 499—509, 510—518

52. Показано, что при р-ции $R(CH_2)_3NH_2$ (I), где R = диалкиламино-, алкокси- или алкилтиогруппа, с пропенилизопропенилкетоном (II), 5-метилгептадиен-2,5-оном-4 (III) или пропенил-Δ⁻¹-циклогексенилкетоном (IV) образуются производные 2,5-диметилпиперидона-4 (V), 2,5,6-триметилпиперидона-4 (VI) или 2-метил-4-кетодекагидрохинолина (VII), имеющие у азота γ-замещ. пропильные радикалы. Вместо диеновых кетонов в р-цию можно брать соответствующие β-метоксикетоны; в этом случае для гладкого течения р-ции необходимо присутствие воды. Легкость циклизации винилпропенилкетонов (или β-метоксикетонов) возрастает с увеличением основности взятого в р-цию амина. Некоторые из полученных 4-кетопроизводных восстановлены по методу Кижнера. К 1 *кг* 35%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ прибавляют при 40—45° 320 *г* $CH_2{=}CHCN$, оставляют на 40 мин., насыщают щелочью, органич. слой отделяют и водн. слой экстрагируют эфиром, получают $(CH_3)_2NCH_2CH_2CN$, выход 82%, т. кип. 169—172°; аналогично синтезируют $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CN$, т. кип. 86—88°/20 *мм*, и $C_5H_{10}NCH_2CH_2CN$, т. кип. 114—115°/18 *мм*. К смеси 225 *г* $CH_2{=}CHCN$ и нескольких капель р-ра CH_3ONa (из 1,5 *г* Na и 20 *мл* CH_3OH, с упариванием до $^1/_3$ объема) при перемешивании и 40—45° прибавляют 180 *г* CH_3OH, оставляют на ~ 12 час. и подкисляют CH_3COOH, получают $CH_3OCH_2CH_2CN$ (VIII), выход 80,5%, т. кип. 162—164°. Аналогично получают (указаны выход в %, т. кип. в °С/ *мм*): $C_2H_5OCH_2CH_2CN$, 78, 169—172; *н*-$C_3H_7OCH_2CH_2CN$, 95, 85—89/24; *н*-$C_4H_9OCH_2CH_2CN$, 85,5, 74—75/10; $C_2H_5SCH_2CH_2CN$ (IX), 95, 100/13. Р-р 425 *г* **VIII** в 500 *мл* CH_3OH насыщают NH_3 при охлаждении и гидрируют при 95—100° и 90—120 *ат* над 25 *г* скелетного Ni, получают I (R = CH_3O), выход 63,5%, т. кип. 117—119°/ /734 *мм*; этим же методом синтезированы следующие I (указаны R, выход в %, т. кип. в °С): C_2H_5O, 50, 133—136; *н*-C_3H_7O, 50, 153—156; *н*-C_4H_9O, 71, 74—76/ /21 *мм*; $(CH_3)_2N$ (Ia), 68,8, 130—133; $(C_2H_5)_2N$, 65, 168—170; пиперидил-1, 50, 82—85/10 *мм*. К дисперсии 40 *г* Na в 150 *мл* безводн. толуола при 105° и перемешивании прибавляют за 45 мин. р-р 36 *г* IX в 200 *мл* абс. спирта, обрабатывают 50 *мл* спирта и 150 *мл* воды, подкисляют HCl (к-той), сгущают в вакууме, остаток промывают эфиром, обрабатывают твердой щелочью и экстрагируют эфиром, получают I (R = C_2H_5S), выход 28%, т. кип. 86—87°/23 *мм*. Смесь 18,3 *г* Ia, 29 *г* смеси II и соответствующих ему метоксикетонов, 18 *мл* воды и 18 *мл* CH_3OH оставляют на 6 час. при ~ 20°, подкисляют разб. HCl (1 : 1), CH_3OH отгоняют в вакууме, промывают эфиром, насыщают твердым KOH и экстрагируют эфиром, получают 1-(γ-диметиламино)-пропил-2,5-диметилпиперидон-4 (Va), выход 87%, т. кип. 96—99°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4728, d_{20}^{20} 0,9369; дихлоргидрат, т. пл. 187—188° (из сп.). Аналогично получают следующие **V** (перечислены радикал у азота, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}, т. пл. хлоргидрата в °С): $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3$, 77, 118—120/2, 1,4678, 0,9146, —; γ-(N-пиперидил)-пропил, 57,5, 126—127/1, 1,4885, 0,9717, —; $CH_3O(CH_2)_3$ (**Vб**), 75, 110—111/3, 1,4547, 0,9564, 133—134 (из ацетона); $C_2H_5O(CH_2)_3$ (**Vв**), 68,7, 116—118/2,5, 1,4554, 0,9468, масло; *н*-$C_3H_7O(CH_2)_3$, 67, 117—119/1,5, 1,4545, 0,9357, масло; *н*-$C_4H_9O(CH_2)_3$, 65, 127—129/2, 1,4494, 0.9171, масло; $C_2H_5S(CH_2)_3$ (**Vг**), 68, 117—118/1,5, 1,4915, 0,9896, —; пикрат-масло. Смесь 10 *г* **Ia**, 16 *г* **III**, 10 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH оставляют на 6 час. при ~20°, нагревают 40 мин. при 50—60° и обрабатывают как описано выше, получают 1-(γ-диметиламино)-пропил-2,5,6-триметилпиперидон-4, выход 72%, т. кип. 104—106°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4742, d_{20}^{20} 0,9420. Аналогично получают следующие **VI** (перечислены радикал у азота, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3$, 71,5, 112—113/1,5, 1,4736, 0,9309; $CH_3O(CH_2)_3$, 71, 97—98/1,5, 1,4700, 0,9770; $C_2H_5O(CH_2)_3$, 70, 110—111/2, 1,4672, 0,9633; *н*-$C_3H_7O(CH_2)_3$, 73, 111—112/1,5, 1,4645, 0,9510; *n*-$C_4H_9O(CH_2)_3$, 70, 119—120/2, 1,4638, 0,9411. Подобным же образом, исходя из IV, получают следующие **VII** (перечислены радикал у азота, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): $(CH_3)_2N(CH_2)_3$, 80, 138—140/2,5, 1,4958, 0,9884; $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3$, 81, 146—147/2, 1,4925, 0,9719; γ-(N-пиперидил)-пропил, 64,5, 159—161/2, 1,4963, 0,9854; $CH_3O(CH_2)_3$, 82,5, 134—135/2,5, 1,4951, 1,1029; пикрат, т. пл. 133—135° (из сп.); $C_2H_5O(CH_2)_3$ (**VIIa**), 81,7, 140—142/2,5, 1,4880, 1,0075; *н*-$C_3H_7O(CH_2)_3$, 83, 142—143/2, 1,4885, 0,9940; *н*-$C_4H_9O(CH_2)_3$, 74,5, 151—152/2,5, 1,4856, 0,9856. Смесь 11 *г* **Vб**, 17 *г* гидразингидрата (**X**), 25 *мл* спирта и 5 *мл* воды нагревают 5 час. при 70—75°, спирт удаляют в вакууме, остаток обрабатывают щелочью, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, остаток нагревают 3 часа при 150—160° с небольшим кол-вом KOH и экстрагируют эфиром, получают 1-(γ-метокси)-пропил-2,5-диметилпиперидин, выход 53%, т. кип. 60—62°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520, d_{20}^{20} 0,8874; хлоргидрат, т. пл. 131,5—133° (из ацетона). Аналогично из 5,4 *г* **Vв**, 10 *мл* **X**, 10 *мл* спирта и 4 *мл* воды получают 1-(γ-этокси)-пропил-2,5-диметилпиперидин, выход 41,5%, т. кип. 58—60°/2 *мм*, $n^{27}D$ 1.4524, d_{20}^{20} 0,8799; хлоргидрат — масло. Смесь 10 *г* **VIIa**, 15 *г* X, 30 *мл* спирта и 5 *мл* воды нагревают 5 час. при 75—80°, спирт отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают щелочью, экстрагируют эфиром, эфир отгоняют, остаток разлагают KOH 5 час. при 150—160° и экстрагируют эфиром, получают 1-(γ-этокси)-пропил-2-метилдекагидрохинолин, выход 74%, т. кип. 119°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4795, d_{20}^{20} 0,9380; хлоргидрат, т. пл. 120—122° (из ацетона).

53. При р-ции C_6H_5Li с **Va, Vб, Vв** и **Vг** получены 1-(γ-диметиламино)-пропил-(**XI**), 1-(γ-метокси)-пропил-(**XII**), 1-(γ этокси)-пропил-(**XIII**) и 1-(γ-этилмеркапто)-пропил-(**XIV**) 2,5-диметил-4-фенилпиперидолы-4. Для **XII** и **XIII** выделены по две (из четырех возможных) стереоизомерные формы. При взаимодействии указанных пиперидолов с CH_3COCl или C_2H_5COCl в среде соответствующего ангидрида получены: ацетат **XI** (**XV**), пропионат **XI** (**XVI**), ацетат α-изомера **XII** (**XVII**), ацетат α-изомера **XIII** (**XVIII**), пропионат **XIV** (**XIX**), пропионат α-изомера XII (XX) и пропионат α-изомера XIII (**XXI**). При фармакологич. испытании найдено, что XX и **XXI** обладают высоким обезболивающим и местноанестезирующим действиями. Однако все препараты по обезболивающей активности значительно уступают промедолу. К р-ру C_6H_5Li (из 57 *г* C_6H_5Br и 5,7 *г* Li в 100 *мл* абс. эф.) при охлаждении льдом и солью прибавляют за 2,5 часа 57 *г* **Vв**, перемешивают 5 час. при ~ 20°, оставляют на ~ 12 час., кипятят 2 часа, подкисляют разб. HCl (1 : 1), водн. слой промывают эфиром, обрабатывают твердой щелочью и экстрагируют эфиром, получают

XI, выход 56%, т. кип. 160—162°/1,5 *мм*; дихлоргидрат (XIa), т. пл. 223—224°. К р-ру C_6H_5Li (из 4,5 *г* Li и 47 *г* C_6H_5Br в 260 *мл* абс. эф.) прибавляют при —15° за 4 часа р-р 38 *г* **Vб** в 40 *мл* абс. эфира, оставляют на ~12 час., перемешивают 4 часа при ~20° и 2 часа при кипении, прибавляют при 0° 100 *мл* охлажд. воды, водн. слой насыщают щелочью и экстрагируют эфиром, получают 23 *г* смеси изомеров **XII** с т. кип. 155—158°/1 *мм*; при добавлении бензина из смеси выделяют 8,1 *г* α-формы **XII**, т. пл. 69—70° (из бзн.); хлоргидрат (XIIa), т. пл. 197—198° (из сп.-ацетона). Незакристаллизовавшуюся смесь изомеров превращают в хлоргидраты и подвергают дробной кристаллизации из ацетона, получают 1,2 *г* **XIIa** и 1,3 *г* хлоргидрата β-формы **XII**, т. пл. 149—150°; последний обрабатывают NH_4OH и получают β-форму **XII**, т. кип. 159—160°/1,5 *мм*. К р-ру C_6H_5Li (из 48 *г* C_6H_5Br и 4,7 *г* Li в 120 *мл* абс. эф.) прибавляют за 2 часа при охлаждении льдом с солью 50 *г* **Vв**, пермешивают 1 час при ~ 20° и 3 часа при кипении, прибавляют при охлаждении 140 *мл* 18%-ной HCl, водн. слой насыщают NaOH и экстрагируют эфиром, получают 36 *г* смеси изомеров **XIII** с т. кип. 160—165°/2 *мм*, которую обрабатывают как описано выше; получают 14,8 *г* α-формы XIII, т. пл. 63—64° (из бзн.); 1,8 *г* хлоргидрата α-формы **XIII**, т. пл. 191—192° (из ацетона), и 2,1 *г* хлоргидрата β-формы **XIII**, т. пл. 148—140° (из ацетона); основание β-формы, т. кип. 160—162°72 *мм*. К р-ру C_6H_5Li (из 1 *г* Li и 9 *г* C_6H_5Br в 35 *мл* абс. эф.) прибавляют за 40 мин. при ~20° р-р 10,3 *г* **Vг** в 10 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час и оставляют на ~ 12 час.; после обычной обработки получают 6,4 *г* XIV, т. кип. 178—180°/2,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 164—165° (из ацетона-сп.). Смесь 5 *г* **XIa**, 10 *мл* CH_3COCl и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 3,5 часа при 90—100°; получают 3,1 *г* дихлоргидрата **XV**, т. пл. 231—232° (из сп.-ацетона). В условиях, близких к указанным выше, получают дихлоргидрат **XVI**, выход 7,5 *г* (из 10 *г* **XIa**), т. пл. 239—240° (из сп.); хлоргидрат **XVII**, выход 3,1 *г* (из 3 *г* хлоргидрата α-XII), т. пл. 177—179° (из ацетона); хлоргидрат **XVIII**, выход 3,5 *г* (из 3,5 *г* хлоргидрата α-XIII), т. пл. 201—202° (из сп.-ацетона); хлоргидрат **XIX**, выход 0,5 *г* (из 3,5 *г* хлоргидрата **XIV**), т. пл. 173,5—174° (из ацетона); маточный р-р от перекристаллизации последнего упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, обрабатывают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 1,4 *г* **XIX**, т. кип. 165—168°/1 *мм*. Смесь 5 *г* α-формы XII, 10 *мл* безводн. C_6H_6, 10 *мл* C_2H_5COCl и 0,2 *г* стружек Mg нагревают 9 час. при 80—90°, легкокипящие в-ва удаляют в вакууме при 50° остаток растворяют в 10 *мл* воды, обрабатывают Na_2CO_3 и экстрагируют эфиром, получают 4,7 *г* **XX**, т. кип. 160—163°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 193—194° (из ацетона). Аналогично из 5 *г* α-формы **XIII** (нагревание 10 час. при 95—100°) получают 4,4 *г* **XXI**, т. кип. 180—182°/3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 192—193,5° (из ацетона).

Г. Швехгеймер

21465. **Исследование механизма реакции аминометилирования. VI. Переаминометилирование.** Хельман, Опиц (Beiträge zum Mechanismus der Aminomethylierungsreaktion VI. Trans-Aminomethylierungen. Hellmann, Heinrich, Opitz Günter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 15—19 (нем.)

Показано, что при взаимодействии N-метоксиметилпиперидина (I) с C_6H_5Li и $LiAlH_4$ происходит р-ция трансаминометилирования, приводящая соответственно к N-бензил-(II) и N-метилпиперидину (III). С металлорганич. производными сульфонов эта р-ция протекает менее удовлетворительно. 100 *мл* 1 н. р-ра C_6H_5Li в эфире кипятят 3 часа, 0,077 моля I (~20°, N_2) подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 1—2, фильтруют, подщелачивают и извлекают $CHCl_3$, получают **II**, выход 14,5%, т. кип. 135—136°/30 *мм*; йодметилат, т. пл. 147° (из сп.). Суспензию ~ 0,25 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* $(C_4H_9)_2O$ кипятят 2 часа с 0,25 моля **I**, оставляют на 12 час. при ~ 20°, кипятят 2 часа, прибавляют 60 *мл* воды, подкисляют H_2SO_4, фильтруют, подщелачивают и извлекают 200 *мл* эфира; из фракции с т. кип. 102.5—103°/740 *мм* выделяют III·HBr, т. пл. 183.5—184°; пикрат **III**, т. пл. 222°. При взаимодействии **I** с $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$ (**IV**) и $C_6H_5CH_2SO_2CH_3$ (**V**), наряду с неизмененными **IV** и **V** и метилендипиперидином, получают в небольшом кол-ве соответственно α-пиперидинометилдибензилсульфон; пикрат, т. пл. 188—190° (разл.), и α-(пиперидинометил)-винилфенилсульфон (**VI**); пикрат, т. пл. 170—171° (из воды); **VI** образуется, вероятно, в результате двукратного пиперидинометилирования **V** с последующим отщеплением одной молекулы пиперидина. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 60602.

А. Травин

21466. **Пиридиламиноалканы.** Профт (Pyridylaminoalkane. Profft Elmar), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1734—1737 (нем.)

Восстановлением соответствующих пиридилнитроалканов над скелетным Ni в спирт. р-ре NH_3 получены (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм* и $n^{20}D$): 1-(пиридил-4)-3-аминобутан, 34, 118—119,5/12, 1,5168; 1-(пиридил-2)- (24, 137—139/15 1,5179) и 1-(6-метилпиридил-2)- (64, 130—132/20, 1,5095)-3-аминопентаны, 1-(пиридил-2)-(I) (80, 114—115/10, 126—129/18, 1,5090) и 1-(6-метилпиридил-2)-(II) (82, 133—134/20, 130—134/12, 1,5099)-3-амино-3-метилбутаны, 1-(пиридил-2)-(III) (75,5, 141,5—142/10, 1,5133) и 1-(пиридил-4)- (58, 148,5—151/12)-3-амино-4-метилпентаны, 1-(пиридил-2)-(IV) (76, 139—141/12, 1,5108) и 1-(пиридил-4)- (49, 141—143/12, 1,5130)-3-амино-3-метилпентаны. В двух случаях восстановление (при 134 *ат*) сопровождалось гидрированием пиридинового цикла, причем получены 3-метил- (7,5, 124—126/13, 1,4895) и 4-метил- (70, 148—149/12, 1,4730)-1-(пиперидил-2)-3-аминопентаны. Присоединением акрилонитрила (V) или 2-винилпиридина (VI) к I получены 2-цианэтил- (59, 154—157/12, 1,5120) и 2-(пиридил-2)-этил- (57, 177—185/0,6, 1,5449)-[1,1-диметил-3(пиридил-2)-пропил]-амины; аналогично из II и V или 2-метил-6-винилпиридина синтезированы 2-цианэтил- (64, 147—150/0,6, 1,5120) и 2-(6-метилпиридил-2)-этил- (31, 180—182/1,5, 1,5364)-[1,1-диметил-3-(6-метилпиридил-2)-пропил]-амины; из III или IV и VI — 1-изопропил-3-(пиридил-2)-пропил- (61,5, 183—184/0,5, 1,5421) и 1-метил-1-этил-3-(пиридил-2)-пропил- (44,5, 184—198/0,15, 1,5428)-[2-(пиридил-2)-этил]-амины.

Л. Щукина

21467. **Изонитрозокетоны.** Стейнберг, Болджер (Isonitrosoketones. Steinberg George M., Bolger James), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 3, 188—191 (англ.)

В связи с тем, что 3-оксиминобутанон-2 (I) оказывает профилактич. действие при отравлениях диизопропилфторфосфатом и зарином, синтезированы изонитрозокетоны, $RR'NCH_2C(=NOH)COCH_3$ (II) и их соли. Эти соединения оказались слабыми антидотами и не реактивируют ацетилхолинэстеразу в указанных случаях. Характер и степень влияния аминной функции на pK_a солей II аналогичны найденным у аминокислот. II получены действием C_3H_7ONO на соответствующие аминокетоны в кислой среде по описанному ранее методу (Bachman G. B., Welton D. F., J. organ. Chem., 1947, 12, 223). После подщелачивания II извлекали эфиром и для превращения в йодметилаты (ИМ) удаляли эфир и оставляли с избытком CH_3J на 12 час. Синтезированы следующие II [указаны R и R′ или RR′N, выход хлоргидрата в %, его т. пл. в °C (из сп.-эф. или сп.-ацетона), значение pK_1 и pK_2, выход

ИМ в %, т. пл. в °C (из тех же р-рителей), pK_1, pK_2]: CH_3, CH_3, 59, 195, 7,05, —, 55, 180, 7,05, —; C_2H_5, C_2H_5, 75, 150—153, 7,05, 11,4 (с поправкой на гидролиз) (бромгидрат, т. пл. 129—134°), 35, 149—151 (или 156—158° в зависимости от скорости нагревания), 6,95, —; N-морфолино, 72,5, 221—224, 6,1, 9,15, 60, 145, 6,9, —; N-пиперидино, 55, 228, 7,05, 10,7, 75, 162, 7,15, —. Синтезирован также $RR'NCH_2CH_2C(=NOH)COCH_3$ (значения те же, что указаны выше): C_2H_5, C_2H_5, 22, 137, 8,0, 109, 75, 187—190, 8,6, —. pK_1 I 9,45. Приведены pK_a: 1-диэтиламинопентанона-4 10,1, 1-диэтиламино-, 1-диметиламино- и 1-(N-морфолино)-бутанона-3 9,25, 8,95 и 6,6 соответственно. Г. Браз

21468. **Аналоги 4-(*n*-диметиламиностирил)-хинолина.** **Банер, Нили** (Analogs of 4-(*p*-dimethylaminostyryl)-quinoline. Bahner Carl Tabb, Neely Robert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1109 (англ.)

Конденсацией *n*-диметиламиноанилина с α-нафтальдегидом (5 час., 135°) или с γ-пиридинальдегидом (45 мин., 105°) синтезированы с целью биологич. испытаний N-(*n*-диметиламинофенил)-1-нафтальдимин, выход 17%, т. пл. 77—79° [из изопропилового эфира (I)] и N-(*n*-диметиламинофенил)-4-пиридилальдимин, выход 47%, т. пл. 195° (из I). Д. Витковский

21469. **Общие синтезы пиридоксимов. Улучшенные синтезы 2-метил-3-нитро-4-этоксиметил-5-циано-6-хлорпиридина и 2-метил-3-амино-4-этоксиметил-5-аминометилпиридина.** **Теста, Векки** (Sintesi totale della piridossima. Miglioramenti nelle preparazioni della 2-metil-3-nitro-4-etossimetil-5-ciano-6-cloropiridina e della 2-metil-3-amino-4-etossimetil-5-aminometilpiridina. Testa Emilio, Vecchi Alberto), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 467—469 (итал.)

Улучшены синтезы 3-нитро-5-циано-6-хлор-(I) и 3-амино-5-аминометил-(II)-2-метил-4-этоксиметилпиридинов, являющихся промежуточными продуктами в синтезах пиридоксимов. I, выход 80%, т. пл. 47—48° (из сп.), получен кипячением в течение 1 часа 2-метил-3-нитро-4-этоксиметил-5-цианопиридона-6 в C_6H_5Cl с избытком $POCl_3$ в присутствии C_5H_5N, после чего отгоняют р-ритель и $POCl_3$, растворяют остаток в водн. спирте и извлекают I петр. эфиром. Дихлоргидрат моногидрата II, выход 80%, т. пл. 193—195° (из сп.-ацетона), получен восстановлением I в разб. HCl (1 : 10) над 20%-ным Pd/C при ~ 3 *ат*. Д. Витковский

21470. **Синтез пиридоксина. Получение 2-метил-3-ацетокси-4-ацетоксиметил-5-оксиметилпиридина.** **Теста, Фава** (Pyridoxin-Synthese. Herstellung von 2-Methyl-3-Acetoxy-4-Acetoxymethyl-5-Oxymethylpyridin. Testa Emilio, Fava Franco), Chimia, 1957, 11, № 10, 307—309 (нем.)

Усовершенствован синтез пиридоксина (I) из 2-метил-3-амино-4-оксиметил-5-аминометилпиридина (II). К 18 *г* хлоргидрата (ХГ) II и 16 *г* NaBr в 360 *мл* дистил. воды приливают 9,2 *г* H_2SO_4 в 40 *мл* воды, быстро нагревают до 80°, приливают за 30 мин. р-р 12 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* воды, выдерживают 15 мин. при 80°, прибавляют немного NH_2SO_2OH, затем 18 *г* конц. H_2SO_4 в 80 *мл* воды и нагревают 8 час. при 80°. Выход I ~ 90% (определен колориметрически). К р-ру при +5° приливают 30%-ный NaOH до pH 7,2—7,5, прибавляют при 0—5° 80 *мл* $(CH_3CO)_2O$, перемешивают 30 мин. и извлекают этилацетатом 2-метил-3-ацетокси-4-ацетоксиметил-5-оксиметилпиридин (III). Вытяжку упаривают, остаток нагревают 30 мин. с 160 *мл* 10%-ной HCl и выделяют ХГ I, выход 70%, т. пл. 207—208° (из абс. сп.). К 1 *г* ХГ I в 25 *мл* воды прибавляют 0,42 *г* $NaHCO_3$ и основание превращают в III, как указано выше. Выход III 73%, т. пл. 90—92° (из бзл.-петр. эф.); ХГ, т. пл. 159—161°. Для доказательства строения 9 *г* III окисляют CrO_3 в CH_3COOH и получают 7,03 *г* 2-метил-3-ацетокси-4-ацетоксиметилпиридинкарбоновой-5 к-ты (IV), моногидрат, т. пл. 172° (из абс. сп.). 2,5 *г* IV нагревают 45 мин. с 25 *мл* 10%-ной HCl, прибавляют при 5° 30%-ный NaOH до pH 7 и через 48 час. отделяют 1 *г* 4,5-лактона деацетилированной IV, т. пл. 272—273° (разл.) Г. Браз

21471. **Новый синтез пиридоксамина.** **Теста, Фава** (Eine neue Pyridoxaminsynthese. Testa Emilio, Fava Franco), Chimia, 1957, 11, № 10, 310 (нем.)

6 *г* пиридоксальоксима (см. Viscontini M. и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1834) растворяют в 75 *мл* лед. CH_3COOH и за 5 мин. при т-ре ⩽ 75° прибавляют 10 *г* Zn-пыли. После падения т-ры до 40° обработку Zn-пылью повторяют еще дважды, фильтрат упаривают, остаток растворяют в воде, насыщают H_2S, фильтруют, подкисляют конц. HCl и упаривают. Выход дихлоргидрата пиридоксамина, дигидрата, 87%, т. пл. 225—227° (разл.; из CH_3OH). Г. Браз

21472. **Получение некоторых 1-(нитрофенил)-2-пиридонов и -тиопиридонов.** **Хан, Правдич-Сладович** (The preparation of some 1-(nitrophenyl)-2-pyridones and -thiopyridones. Hahn V., Pravdić-Sladović N.), Croat. chem. acta, 1957, 29, № 2, 127—129 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Синтезированы 1-(3'-нитрофенил)-(I) и 1-(4'-нитрофенил)-2-пиридоны (II) и из них получены соответствующие 2-тиопиридоны (III и IV). Из 0,1 моля 2-аминопиридина в 100 *мл* 20%-ной H_2SO_4 действием 0,106 моля $NaNO_2$ получают пиридон-2, выход 75%, и по Бинцу и Рету (Liebigs Ann. Chem., 1931, 489, 107) превращают в K-производное (V); моногидрат, т. пл. 269—273°. 45 ммоля безводн. V, 180 ммоля *м*-$BrC_6H_4NO_2$ и 0,3 *г* Cu-порошка нагревают 4 часа при 240—260°, отгоняют с паром и из остатка извлекают водой I, выход 63%, т. пл. 184—185° (из сп.). К 10 ммолям I в 10 *мл* безводн. C_5H_5N прибавляют 10 ммолей P_2S_5, кипятят 2 часа, выливают в 50 *мл* воды и выделяют (~ 0°, 12 час.) III, выход 84%, т. пл. 199—200° (из бзл.). II получен из безводн. V и *n*-$ClC_6H_4NO_2$ подобно I, выход 50%, т. пл. 188—189° (из сп.), IV — аналогично III, выход 73%, т. пл. 174—175° (из бзл.). Г. Браз

21473. **Пиридинамидоксимы.** **Бернасек** (Pyridineamidoximes. Bernasek Edward), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1263 (англ.)

Нагреванием при 80—85° смесей 0,03 моля $NH_2OH \cdot HCl$, 15 ммолей $Na_2CO_3H_2O$ и 10 *мл* воды с 29 ммолями 2- или 4-цианпиридинов получены с целью биологич. испытаний 2-пиридин-[-выход 98%, т. пл. 115,5—116° (из воды)] и 4-пиридин-[выход 90%, т. пл. 178—179° (из сп.)]-амидоксимы. Синтезирован также 3-пиридинамидоксим, т. пл. 127,5—128°. Д. Витковский

21474. **1-Окиси пиридинов. III. Интермолекулярное окисление 1-окиси 4-нитро-β-пиколина.** **Тейлор, Кроветти, Бойер** (Pyridine-1-oxides. III. Oxidative coupling of 4-nitro-3-picoline-1-oxide. Taylor E. C., Crovetti A. J., Boyer N. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3549—3552 (англ.)

Описано получение из 1-окиси-4-нитро-β-пиколина (I) соединений (IIа — д). К 0,78 моля I в 3 *л* абс. спирта прибавляют при 0° 0,83 моля *н*-C_4H_9ONO, медленно приливают р-р C_2H_5ONa (из 0,78 *г-атома* Na и 500 *мл* абс. спирта), перемешивают 6 час. при 0° и выливают в 5 *л* ледяной воды; выход IIа 53%, т. пл. 242° (разл.; после переосаждения водой из р-ра в конц. HCl). К 0,2 моля I в 1,5 *л* абс. спирта при 0° приливают р-р C_2H_5ONa (из 0,2 *г-атома* Na в 250 *мл* абс. спирта), пропускают O_2 2 часа при 0° и 8 час. при 20°, через ~12 час. пропускают O_2 еще 1 час и выпавший осадок отделяют от темно-зеленого р-ра. Осадок извлекают горячим $CHCl_3$ и получают IIа, выход 38%. Из хлороформных экстрактов выделяют

IIб, выход 0,72%, т. пл. 245—246° (разл.; из сп.). Путем изменения условий проведения р-ции выход **IIб** можно повысить до 19%. **IIа** не удается превратить в IIб действием р-ра C_2H_5ONa в спирте. Вероятно, I сначала дает с C_2H_5ONa 1-окись 4-этокси-β-пиколина (III), которая затем окисляется в **IIб**. Темно-зеленый р-р (см. выше) упаривают в вакууме до небольшого объема, отделяют осадок, фильтрат упаривают досуха и извлекают эфиром **III**, выход 2,9%, т. пл. 139—140° (из абс. сп.). Из остатка после извлечения III выделяют гигроскопичное в-во неустановленного строения (IV); сесквигидрат, т. пл. 242° (разл.);

$$\left[\begin{array}{ccc} & CH - CH & \\ O \leftarrow N & & C - R \\ & CH = CH - CH_2 - & \end{array}\right]_2$$

IIа R = NO_2, б R = OC_2H_5, в R = OH г, R = Cl, д R = NHOH

пикрат, гемигидрат, т. пл. 161° (разл.; из воды). **IV** получают также при гидрировании 9,19 *г* IIа в 320 *мл* $HCON(CH_3)_2$ над 1,5 *г* 5%-ного Pd/C (3 *ат*, 80°, 18 час.), выход 5,5 *г*. 0,03 моля **IIб** кипятят 20 час. с 0,06 моля KOH в 70 *мл* воды и разбавляют смесью спирта с ацетоном (1 : 1), получают **IIв** в виде дикалиевой соли, выход 69%, т. пл. 355° (разл.; из воды); Pd-соль, т. пл. 175—180°. Гидролиз **IIб** действием $Ba(OH)_2$ приводит с колич. выходом к Ba-соли **IIв**, из которой H_2SO_4 выделяют **IIв, т. пл. 165—166° (из** воды). К 90 *мл* CH_3COCl при 0° прибавляют 9,19 *г* **IIа**, кипятят 2 часа, выливают на лед, прибавляют Na_2CO_3 до pH 6 и извлекают полученный **IIг** $CHCl_3$, выход 70%, т. пл. 219° (разл.; из сп.); дихлоргидрат, т. пл. 245° (разл.; из 10%-ной HCl). Смесь 2,73 *г* **IIг** и 100 *мл* жидкого NH_3 нагревают 6 час. при 150° и выделяют 4,4′-дихлор-β,β′-дипиколил (**V**), т. пл. 115—115,5° (из водн. сп. с последующей возгонкой при 100°/0,02 *мм*); дихлоргидрат, т. пл. 291° (разл.; из разб. HCl-сп.); пикрат, т. пл. 228° (разл.; после возгонки при 200°/0,005 *мм*). **V** получают также при гидрировании 2,26 *г* **IIг** в 100 *мл* воды и 10 *мл* конц. HCl над 0,8 *г* 5%-ного Pd/C (3 *ат*, ~ 20°). 8,42 *г* **IIа** гидрируют в 300 *мл* абс. спирта, содержащего 6 *мл* конц. HCl, над 5%-ным Pd/C (3 *ат*, 50°) и получают дихлоргидрат IIд, выход 88%, т. пл. 228° (разл.; из разб. HCl); основание, т. пл. 295—300° (разл.). 6,12 *г* **IIа** в 200 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 4,5 *г* 5%-ного Pd/C (3 *ат*, 50°); получают диацетат 4,4′-диаминодипиколила, выход колич., т. пл. 115—116° (из CH_3COOH); основание, т. пл. 250—251° (из сп.-ацетона). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 1052. Г. Браз

21475. **Двуаммониевые соли. Несимметричные производные замещенных пиридиновых оснований, являющиеся мощными избирательно действующими гипотенсивными средствами. Грей, Арчер,** Спиннер, **Каваллито** (Bis-ammonium salts. Unsymmetric derivatives of substituted pyridine bases that are potent and selective hypoensive agents. Gray Allan P., Archer Wesley L., Spinner Ernest E., Cavallito Chester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3805—3808 (англ.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1956, 29022) по изысканию фармакологически активных соединений синтезированы несимметричные двучетвертичные аммониевые соли (I). Спирт. р-р 0,1 моля $BrCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$ (II) и 0,1 моля γ-пиколина кипятят 15 час. и охлаждают; выход I (R = 4-CH_3) (Iа) 62%, т. пл. 244—245° (из сп.), относительная гипотенсивная активность (ГА) (активность гексаметония = 1) составляет < 0,1. Р-р 6 молей 4-(1-метил-3-индолилэтил)-пиридина (III) и 6 молей II в 4,5 *л* CH_3CN кипятят 18 час. Выход I (R = 4-(1-метил-3-индолилэтил)) (**Iб**) 79%, т. пл. 133° (разл.; гигроскопичен, из *изо*-C_3H_7OH), ГА 80, относительное ганглиоблокирующее действие (ГБД) (действие гексаметония = 1) равно 1. Соответствующую **Iб** двухлористую соль (**Iв**) получают пропусканием р-ра 600 *г* **Iб** в 12 *л* дистил. воды через колонку с амберлитом IRA 401 с последующим упариванием фильтрата в вакууме; выход **Iв** 86%, т. пл. 195° (разл.; из сп.-ацетона). **Iв** синтезирован также нагреванием (120—125° (т-ра бани), 24 часа) р-ра в $HCON(CH_3)_2$ III и $ClCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$ (**IV**) (получен из $ClCH_2CH_2CH_2Br$ и $(CH_3)_3N$, т. пл. 204—206°) с последующим пропуска-

$$R{-}C_5H_4\overset{+}{N}{-}CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 \quad 2Br^- \quad I$$

нием через амберлит IRA 401, либо при нагревании в указанных условиях р-ра III с $ClCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ (получен из **IV** пропусканием через анионит, т. пл. 202° (разл.)), выход 55%. К р-ру 18 ммолей **Iа** и 36 ммолей свежеперегнанного C_6H_5CHO в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *мл* пиперидина, кипятят 4 часа и р-р разбавляют эфиром; получают I (R = 4-C_6H_5CH==CH), выход 54%, т. пл. 150° (разл:. из сп.), ГА 0,5. Сходным образом синтезированы следующие I [указаны R, т. пл. в °C (в большинстве случаев с разложением), ГА, ГБД]: 4-$C_6H_5CH_2$, 172—174, 1, —; 4-$(C_6H_5)_2$CH, 145—150 (моногидрат), 3, 0,5; 2-(1-нафтилэтил) (**Iг**), 170—171, 100, 2; 4-(1-нафтилэтенил) (выход 69%), 178 (из сп.-эф.), 5, —; 2-(3-инденилэтил), 188—190 (в запаянном капилляре), 40, 1; 4-(3-инденилэтил), 195—197, 15, 1; 2-(3-индолилэтил), 201—203, 50, 3; 4-(3-индолилэтил), 218—219, 20, 3; 4-(1-индолилэтил), 223—225, 150, 2; 4-(3-индолилэтенил) (выход 56%), 275 (из CH_3OH-этилацетата), 4, 1; 2-(1-метил-3-индолилэтил), 139—140, 25, 1; 4-(1-бензил-3-индолилэтил), 193—194, 10, —; 2-(1-метил-3-индолилэтил)-5-этил, 173—174, 120, 0,5; 3-(2-индолил), 235—237, 0,5, —; 4-(2-индолил), 236—238, 10, —; 4-(3,3′-дииндолилметил), 220, 5, —; 4-фталимидоэтил, 204, 2, —. 0,3 моля 4-бензилпиридина (**V**) гидрируют в 100 *мл* лед. CH_3COOH и 50 *мл* воды над 1 *г* Pt (из PtO_2) при ~ 20° и 3,3 *ат* 72 часа. Из фильтрата после упаривания и обработки щелочью извлекают эфиром 4-бензилпиперидин (**VI**), выход 85%, т. кип. 90—92°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5357, пикрат, т. пл. 192—193° (разл.). 0,16 моля **VI**, 0,24 моля $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl \cdot HCl$ и 50 *г* безводн. Na_2CO_3 кипятят 24 часа в 200 *мл* *н*-C_4H_9OH, фильтруют, упаривают и извлекают эфиром 1-(β-диметиламиноэтил)-4-бензилпиперидин, выход 31%, т. кип. 135—140°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5167, дихлоргидрат, т. пл. > 270° (из CH_3OH), ГА 5, дийодметилат, т. пл. 225—226° (разл.; из CH_3OH-этилацетата), ГА 5, ГБД 0,5. 1-(γ-диметиламинопропил)-4-бензилпиперидин (РЖХим, 1957, 19347), ГА < 0,1, дибромметилат, т. пл. 237—238°, ГА 5. Рассматривается зависимость между хим. строением и фармакологич. активностью синтезированных четвертичных солей. Отмечается отсутствие связи между ГА и ГБД в исследованном ряду. ГА многих полученных несимметричных соединений оказалась значительно выше, чем у симметричных двучетвертичных солей с 5—6 атомами C в цепи. **Iб**, проходящий клинич. испытания, при внутривенном введении анестезированным собакам в дозе 0,025 *мг/кг* более чем на 4 часа понижает кровяное давление на 50%. Хлоргидрат 2-(1-нафтилэтил)-пиридина, являющийся исходным в-вом для **Iг**, получен путем алкилирования α-пиколина 1-хлорметилнафталином в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3, т. пл. 174,5—175,5°. Для синтеза 4-фталимидоэтилпиридина (**VII**) 0,1 моля фтальимида, 0,15 моля свежеперегнанного 4-винилпиридина и 1 *мл* пиперидина нагревают 5 час. при

т-ре бани 190—200°, растворяют в 10%-ной HCl, фильтруют и подщелачивают; выход VII 16,5 *г*, т. пл. 157—158° (из водн. *изо*-C_3H_7OH), хлоргидрат, т. пл. 220° (разл.), бромметилат, т. пл. 204,5—205,5° (разл.; из сп.-эф.). Бромметилат V, т. пл. 84—87°, гидрируют в 100 *мл* CH_3OH над 0,5 *г* Pt (из PtO_2) при ~20° и 2,6 *ат*; выход 1-метил-VI 66%, т. кип. 100—103°/3,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,5189, пикрат, т. пл. 185—186° (из сп.). Г. Браз

21476. **Щелочное разложение четвертичных солей окисей аминов. Фили, Лен, Бокелхейд** (Alkaline decomposition of quaternary salts of amine oxides. Feely W., Lehn W. L., Boekelheide V.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1135 (англ.)

При разложении разб. р-ром NaOH бромидов N-бензилокси- (т. пл. 94—96°), N-бензилокси-2-метил- (т. пл. 113—115°) или N-(2-нитробензилокси)- (т. пл. 97—98°)-пиридиниев (получаемых с 92—98%-ными выходами нагреванием N-оксией соответствующих производных пиридина с бензилбромидами в CH_3CN) образуются C_6H_5CHO, выход 90—92%, *о*-$NO_2C_6H_4CHO$, выход 60%, пиридин и α-пиколин. При взаимодействии *м*-ксилилдибромида с N-окисью пиридина образуется соль двучетвертичного основания, т. пл. 121—122°, разлагающаяся р-ром NaOH на пиридин и изофтальальдегид, выход 97%. Д. Витковский

21477. **Каталитический синтез гетероциклов. IX. Дегидроциклизация 2-метил-5-этил-4-пиридинтиола в 6-метил-5-азатианафтен. Харш, Карпентер** (Catalytic synthesis of heterocycles. IX. Dehydrocyclization of 2-methyl-5-ethyl-4-pyridinethiol to 6-methyl-5-azathianaphthene. Hansch Corwin, Carpenter Wayne), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 936—939 (англ.)

Дегидроциклизацией 2-метил-5-этилпиридинтиола-4 (I) в C_5H_5N или феноле над описанным ранее катализатором (см. сообщение VIII, РЖХим, 1957, 4368) при 425° в течение 100 мин. синтезирован 6-метил-5-азатианафтен (II), выход 20—25%, т. пл. 71,5—72,5°, т. возг. 60°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 222—224° (из сп.); йодметилат (IIа), т. пл. 240—242° (из CH_3OH). Строение II подтверждено конденсацией IIа с C_6H_5-CHO (12-часовое кипячение в CH_3OH в присутствии C_5H_5N) в 1-фенил-2-[6-(5-азатианафтенил)]-этен, т. пл. 290—292° (разл.), превращающийся при 280°/0,25 *мм* в неидентифицированное в-во, т. пл. 126—127° (из лигр.). При пропускании смеси 4-винилпиридина и H_2S при 600° над Fe/Al_2O_3 выделено растворимое в эфире в-во (пикрат, т. пл. 185—186°), являющееся, по данным анализа, продуктом присоединения 2 молей C_5H_5N к 1 молю H_2S; азатианафтен при этом не получен. I синтезирован из 2-метил-5-этилпиридина (III), окисленного 30%-ной H_2O_2 в среде CH_3COOH при 60—70° в N-окись III, т. кип. 102°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5591, нитрующуюся при медленном добавлении ее р-ра в конц. H_2SO_4 к смеси конц. H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,49) при 105—110° и последующем нагревании р-ра 2,5 часа при 130° в N-окись 2-метил-5-этил-4-нитропиридина, выход 40—45%, т. пл. 78—79°, превращенную 5-часовым кипячением с PCl_3 в хлороформе в 2-метил-5-этил-4-хлорпиридин (IV), выход 70—75%, т. кип. 70—71°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5170; пикрат, т. пл. 129,5—132,5° (из сп.), кипячением которого в этиленгликоле с KHS получен I, выход 50%, т. пл. 159—161° (из ацетона). При недостатке PCl_3 или сокращении продолжительности р-ции вместо IV образуется его N-окись, т. кип. 95—100°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 116—118° (из сп.). Л. Щ.

21478. **Хинолинхиноны. IV. Производные 7-окси-5,8-хинолинхинона. Пратт, Дрейк** (Quinolinequinones. IV. Derivatives of 7-hydroxy-5-8-quinolinequinone. Pratt Volanda T., Drake Nathan L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5024-5026 (англ.)

В качестве возможных амебоцидов синтезированы изомерные описанным ранее (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 50754) 6-пропил- (Iа), 6-ундецил- (Iб), 6-N-пиперидилметил- (Iв), 6-диэтиламинометил- (Iг) и 6-*н*-гексиламинометил- (Iд)-7-окси-5,8-хинолинхиноны. Исходный 7-окси-5,8-хинолинхинон (II) получен восстановлением взвеси 5,7-динитро-8-оксихинолина в воде $Na_2S_2O_6$ в присутствии KOH (в атмосфере N_2) в 5,7-диамино-8-оксихинолин, выделенный в виде сульфата, окисленного р-ром $FeCl_3$ при 45° в 7-амино-5,8-хинолинхинон-5-имин (диацетат, т. пл. 235—250° (разл.; из сп.)), также выделенный в виде сульфата, гидролизованного 12 н. р-ром H_2SO_4 в II, выход 40—55%, т. пл. 195° (разл.; из хлф.-петр. эф.), хиноксалиновое производное (IIа), т. пл. > 350°, полученный также по Хукеру из 7-метил-6-окси-5,8-хинолинхинона. II обладает свойствами сильной к-ты и при нагревании с CH_3OH в присутствии *н*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ метилируется в 7-метокси-5,8-хинолинхинон, выход 49%, т. пл. 242,5—243° (разл.; из CH_3OH), образующий при продолжительном кипячении с *о*-фенилендиамином IIа. Алкилированием по Физеру (см. ссылку выше) перекисями бутирила или лауроила получены Iа, выход 29%, т. пл. 136,5—138° (из петр. эф.), и Iб, выход 37%, т. пл. 104,5—105,5° (из петр. эф.), превращенный по Хукеру в 7-децил-6-окси-5,8-хинолинхинон, выход 67%, т. пл. 90,5—91,5° (из петр. эф.). Iв, выход 92%, т. разл. 198°; Iг, выход 89%, т. пл. 177—178° (разл.), и Iд, выход 53%, т. разл. 151°, получены аминометилированием II по Манниху. Л. Щукина

21479. **Бромистый 1-дихлорбензил-3-амидокарбоксихинолиний. Валленфельс, Куммер** (N_1-Dichlorbenzyl-chinolin-3-carbonsäureamidbromid. Wallenfels K., Kummer W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 15, 506 (нем.)

Синтезирован бромистый 1-(2,6-дихлорбензил)-3-амидокарбоксихинолиний (I), т. пл. 233—238° (разл.), для проверки его поведения при восстановлении действием $Na_2S_2O_4$ и $NaBH_4$. В обоих случаях образуется амид 1-(2,6-дихлорбензил)-дигидрохинолинкарбоновой-3 к-ты (II), обладающий всеми свойствами, характерными (Karrer P., Festschrift A. Stoll, Basel, 1957,

=C(OH)NH₂
NCH₂C₆H₃Cl₂-2,6 Cl⁻ IIа

стр. 294) для *n*-дигидропроизводных пиридиниевых и хинолиниевых соединений. II необычайно устойчив к к-там и, следовательно, не может иметь строения 1,2-дигидропроизводного. На основании изучения УФ-спектра (приведены кривые для I и II) авторы приписывают II строение 1,4-дигидропроизводного. Кривые УФ-спектров II, полученные при различных конц-иях HCl, дают основание предполагать, что в данном случае имеет место полная обратимость таутомерной системы енамин — имин без побочных р-ций. В крепких к-тах II, вероятно, имеет форму (IIа). I дает с KCN цианид (Iа), которому на основании спектроскопич. данных также следует приписать строение 1,4-дигидропроизводного. В отличие от аналогичных соединений пиридинового ряда, Iа очень устойчив. Амид 1-дихлорбензилизохинолинкарбоновой-4 к-ты образует, вероятно, 1,2-дигидропроизводное ($\lambda_{макс}$ 271 и 337 $m\mu$). Г. Браз

21480. **Новые синтезы дигалоидопроизводных 8-хинолинола. Дас, Мукхерджи** (A new approach to synthesis of dihalogenated 8-quinolinol derivatives. Das A., Mukherji S. L.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1111—1112 (англ.)

Улучшен синтез 5-хлор-7-йод-(I) и 5,7-дийод-(II)-8-оксихинолинов и получены впервые 2-метил-5-хлор-7-йод-(III) и 2-метил-5,7-дийод-(IV)-8-оксихинолины.

Показано, что при р-ции 8-окси-(V) или 2-метил-8-окси-(VI)-хинолинов с JCl_3 в конц. HCl образуются промежуточные продукты (VII), (VIII) присоединения JCl к хлоргидратам (ХГ) 5-хлор-(IX) и 2-метил-5-хлор-(X)-8-оксихинолинов; а при р-ции V или VI с JCl в конц. HCl — продукты (XI), (XII) присоединения JCl к ХГ 5-йод- и 2-метил-5-йод-8-оксихинолинов, разлагающиеся водой с образованием I—IV. При р-ции же VII с JCl в спирте непосредственно получается II с 90%-ным выходом. К р-ру 30 *г* V в 150 *мл* конц. HCl постепенно приливают 48 *г* JCl_3 в 0,3 *л* конц. HCl, размешивают 30 мин. и отделяют VII, выход 95%, т. пл. 148—149° (из CH_3COOH), или к 17 *г* JCl в 150 *мл* конц. HCl добавляют 15 *г* IX в 150 *мл* конц. HCl и через 30 мин. отделяют VII, выход 80%. 38 *г* VII размешивают с водой и получают I, выход 90%, т. пл. 181° (из CH_3COOH). Аналогично из VI получают VIII, выход ~ 80%, т. пл. 148° (из CH_3COOH), а из X получают III, выход 70%, т. пл. 125—126° (из сп.). 20,4 *г* V или VI в 0,1 *л* конц. HCl размешивают с 47 *г* JCl в 50 *мл* конц. HCl и отделяют XI, выход 95%, т. пл. 172° (из CH_3COOH), или XII, выход 76%, т. пл. 140—142° (из CH_3COOH), которые разлагают водой и получают II, выход 94%, т. пл. 213—214° (из бзл.), и IV, выход 64%, т. пл. 147—148° (из сп.). Л. Щукина

21481. **Синтез дигалоидозамещенных производных 5-аминоакридина.** **Мунши, Наргунд, Дхолкия** (Synthesis of dihalogenated 5-aminoacridine derivatives. Munshi A. G., Nargund K. S., Dholkia P. M.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 5, 367—370 (англ.)

Для того чтобы установить, зависит ли антималярийная активность дихлорзамещ. производных 5-аминоакридина (I) от положения атомов Cl в ядре, синтезирован ряд I. 0,1 моля 6-бром-3-метоксибензойной к-ты, 0,11 моля безводн. K_2CO_3, 0,11 моля 2,4-дихлоранилина и 30 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают 5 час. при 160—170° в присутствии небольшого кол-ва порошка Cu, отгоняют р-ритель с паром, остаток фильтруют и из выпавшей по охлаждении K-соли выделяют 2',4'-дихлор-4-метоксидифениламинкарбоновую-2 к-ту (II), т. пл. 230° (из CH_3COOH). II кипятят ~ 20 мин. с избытком $SOCl_2$ в C_6H_6 и получают хлорангидрид II, т. пл. 142° (из бзл.). Аналогично получают 3',5'-дихлоризомер II, т. пл. 221° (из CH_3COOH); хлорангидрид, т. пл. 125° (из петр. эф.), и 2',5'-дихлоризомер II, т. пл. 216° (из CH_3COOH); хлорангидрид, т. пл. 104° (из бзл.). 1 *г* хлорангидрида II нагревают 30 мин. с 0,47 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH(CH_3)NH_2$ в 30 *мл* безводн. C_6H_6, отгоняют C_6H_6, приливают 3 *мл* $POCl_3$ и кипятят 3 часа. Избыток $POCl_3$ отмывают петр. эфиром, остаток извлекают абс. спиртом и осаждают безводн. эфиром дихлоргидрат 7-метокси-1,3-дихлор-5-(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-I, т. пл. 192° (из сп.-эф.). Аналогично синтезированы дихлоргидраты следующих I (приведены заместители, т. пл. в °С и р-ритель для кристаллизации): 7-метокси-1,3-дихлор-5-(γ-морфолинопропил)-, 285 (разл.), спирт; 1,3-дихлор-5-(γ-пиперидинопропил)-, 220, абс. спирт-эфир; 1,3-дихлор-5-(δ-диэтиламинон-α-метилбутил)-, 300, спирт-ацетон; 7-метокси- 2,4-дихлор- 5- (δ-диэтиламино- α-метилбутил)-, 235, спирт-ацетон; 7-метокси-2,4-дихлор-5-(γ-морфолинопропил)-, 249, абс. спирт; 7-метокси-2,4-дихлор-5-(γ-пиперидинопропил)-, 225 (разл.), спирт-эфир; 7-метокси-2,4-дихлор-5-(γ-диэтиламинопропил)-, 237 (разл.), спирт-ацетон; 2,4-дихлор-5-(γ-морфолинопропил)-, 271, абс. спирт; 2,4-дихлор-5-(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-, 170, спирт-ацетон; 2,4-дихлор-5-(γ-диэтиламинопропил)-, 255, абс. спирт; 7-метокси-1,4-дихлор-5-(γ-морфолинопропил)-, 236, спирт; 7-метокси-1,4-дихлор-5-(γ-пиперидинопропил)-, 150 (разл.), спирт; 7-метокси-1,4-дихлор-5-(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-, 185, спирт; 1,4-дихлор-5-(γ-морфолинопропил)-, 175, спирт; 1,4-дихлор-5-(γ-пиперидинопропил)-, 250, спирт: 1,4-дихлор-5-(δ-диэтиламино-α-метилбутил)-, 325, спирт. Г. Браз

21482. **Пиридилэтилирование соединений с активными атомами водорода. VI. Реакции кетонов, алкилпиридинов и алкилхинолинов с 2- и 4-винилпиридином.** **Магнус, Левин** (Pyridylethylation of active hydrogen compounds. VI. Reactions of ketones, alkylpyridines and alkylquinolines with 2- and 4-vinylpyridine. Magnus George, Levine Robert), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 270—273 (англ.)

Исследованы р-ции 4-винилпиридина (I) с кетонами, а также I и 2-винилпиридина (II) с некоторыми основаниями каменноугольной смолы (ОКС). 1 моль ацетофенона (III), 0,5 моля I и 0,1 *г-атома* Na помещают в описанный ранее прибор (Levine R., Wilt M., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 342), перемешивают до начала экзотермич. р-ции и, когда самопроизвольное разогревание прекратится, кипятят еще 2 часа, выливают на смесь льда и 100 *мл* конц. HCl, извлекают $CHCl_3$, водн. слой сильно подщелачивают насыщ. р-ром соды, извлекают $CHCl_3$ и при разгонке этого последнего экстракта получают фенил-γ-(пиридил-4)-пропилкетон (IV), выход 18,4%, т. кип. 190—195°/1,5 *мм*, т. пл. 78—79°, и 3-бензоил-1,5-ди-(пиридил-4)-пентан (V), выход 66%, т. кип. 232—235°/1 *мм*; дипикрат, т. пл. 172,8—173,8°. При молярном отношении III : I : Na = 1 : 0,25 : 0,05 выход IV составил 21,6%, V — 36%. В качестве катализатора применяют также тритон Б; в этом случае в начале р-ции т-ру поддерживают при 70—75°. Аналогично проведены р-ции I со следующими кетонами (перечислены кетон, выход продукта р-ции с 1 молем I в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. монопикрата в °С, выход продукта р-ции с 2 молями I в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дипикрата в °С): *п*-метилацетофенон, 18,2,— (т. пл. 72—73°), 127—128, 46,8, 247—250/1, 173,5—174,5; пропиофенон, 88,5, 198—200/4, 137—138, 41 (при молярном отношении кетон : I : Na = 1 : 2 : 0,2 наряду с продуктом р-ции кетона с 1 молем I, выход 43,4%), 245—247/1,5, 191—192; циклогексанон, 40,8, 157—160/1,5, 129,5—131, 36,4, 245—255/2, 199—200 (при этом одновременно получено 23,5 *г* (циклогексенил-1)-циклогексанона-2, т. кип. 136—138°/10 *мм*; семикарбазон, т. пл. 175—177°); ацетон, 5, 109—111/2, 113—114, —, —, —; диэтилкетон, 45, 125—128/1,5, 102—103, —, —, —; диизопропилкетон, 64, 125—127/1, 110,2—111,2, —, —, — [одновременно получен 1,4-ди-(пиридил-4)-бутан, выход 6,6%, т. пл. 117,5—118,5°]; диизобутилкетон, 48,6, 147—150/1,5, 113,5—114,5, —, —, —; метилэтилкетон (VI), 26, 136—138/4, 109—110, —, —, —; метилизопропилкетон (VII), 64, 121—124/1,5, 125,5—126,5, —, —, —; метилбензилкетон (VIII), 75 (79,5% при применении взамен Na 5 *мл* тритона Б на 0,5 моля I и 0,5 моля VIII), 194—195/5, 133,5—134,5, —, —, —. 5-(пиридил-4)-пентанон-2 (IX), получаемый из ацетона и I с низким выходом, был синтезирован также другим путем: 0,4 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (X), 0,2 моля I и 0,6 *г* Na после 6 час. кипячения дали α-[β-(пиридил-4)-этил]-X, выход 67%, т. кип. 162—164°/2 *мм*, который при кипячении с 90 *мл* конц. HCl и 90 *мл* воды (4 часа) превратился в IX, выход 84%, т. кип. 102—105°/1 *мм*. Для доказательства строения продукта взаимодействия I с VI (XI), он синтезирован встречным путем: 0,5 моля α-метил-X, 0,6 моля I и 2 *г* Na кипятили 24 часа и полученный α-метил-α-[β-(пиридил-4)-этил]-X, выход 29,7%, т. кип. 154—157°/1,5 *мм*, кипятили 16 час. с 100 *мл* конц. HCl и 100 *мл* воды. Образовавшийся 3-метил-5-(пиридил-4)-пентанон-2, выход 61,7%, т. кип. 120—122°/2 *мм*, ока-

зался идентичным XI. Для доказательства строения продукта р-ции I с VII (XII) 011 моля его окислены KClO, получена 2,2-диметил-4-(пиридил-4)-масляная к-та (XIII), выход 11,8%, т. пл. 149,5—150,5° (из сп.). XIII для сравнения синтезирована взаимодействием 0,5 моля I с 0,5 моля $(CH_3)_2CHCOOC_2H_5$ в присутствии 1,5 *г* Na (кипячение, 3 часа) и образовавшийся этиловый эфир XIII, выход 28,5%, т. кип. 118—120°/1,5 *мм*; пикрат, т. пл. 85,5—86,5° (из сп.), кипячением с р-ром NaOH омылен в XIII, выход 77,5%. Полученные данные показывают, что I реагирует с VI по CH_2-группе, а с VII — по CH-группе. По аналогии с этим продукту взаимодействия I с VIII приписано строение 3-фенил-5-(пиридил-4)-пентанона-2. Условия р-ции I и II с ОКС, содержащими подвижный атом H, иллюстрируются следующим примером: 0,5 моля 2-этилпиридина (XIV), 0,25 моля I и 1,15 *г* Na нагревают до 96°; при этой т-ре начинается бурная р-ция, вследствие чего необходимо охлаждать льдом. Кипятят 2 часа, прибавляют 5 *мл* абс. спирта и выливают в смесь воды со льдом, выход 1-(пиридил-4)-3-(пиридил-2)-бутана 34,4%, т. кип. 160—162°/6 *мм*; дистифнат, т. пл. 188—189°. Аналогично проведены р-ции с другими ОКС [указаны исходные в-ва, выход продукта р-ции в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дипикрата (ДП) или дистифната (ДС) в °С]: 2-пиколин (XV), II, 37,4, 130—135/1,5, 208—209 (ДП); XV, I, 28,2, 128—130/1, 211—212 (ДС); 4-пиколин (XVI), II, 10,1, 140—142/2, 178,5—179,5 (ДП); XVI, I, 40,6, 158—162/2 (т. пл. 62—65°), 185—186 (ДП); XIV, II, 62,5, 134—136/2, 175,5—176,5 (ДС); 4-этилпиридин (XVII), II, 37,4, 140—142/1,5, 185,5—186 (ДС); XVII, I, 50,8, 160—161/2, 192—192,5 (ДС); хинальдин (XVIII), II, 21, 182—184/1, 210—211 (ДП); лепидин (XIX), II, 17, 185—187/1, 214—215 (ДП). XVIII, XIX, 4-*н*-пропил- и 4-изопропилпиридин не реагируют с I. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 26836.

Г. Браз

21483. **Селективный гидролиз амидов на ионообменных смолах. Коллинс** (Selective amide hydrolysis by an ion exchange resin. Collins R. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 23, 736 (англ.)

Селективный гидролиз амида 1-бензоил-1,2-дигидрохинальдиновой к-ты (I, к-та) в I (т. пл. 163—164°) протекает с выходом 61% на поверхности кислой ионообменной смолы (амберлит IR-120) в среде ацетона, содержащего 1,5 моля воды. Строение I подтверждено каталитич. гидрированием (над PtO_2) в 3,4-дигидро-I.

Е. Родионова

21484. **4-[4-(*п*- диметиламинофенил)- 1,3-бутадиенил]-хинолин. Банер, Фейн** (4-[4-(p-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl]quinoline. Bahner Carl Tabb, Fain John N.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1109—1110 (англ.)

Нагреванием (8 час., 120°) смеси 59 ммолей *п*-диметиламинокоричного альдегида с 59 ммолями лепидина и 0,03 моля $ZnCl_2$ получен 4-[4-(*п*-диметиламинофенил)-1,3-бутадиенил]-хинолин, выход 7%, т. пл. 165—166° (из этилацетата); йодметилат (моногидрат), т. пл. 256° (из CH_3OH), не активный против Lymphoma 8.

Л. Щукина

21485. **Каталитический синтез пара-нитро-, амино- и сульфамидопроизводных 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина. Козлов Н. С., Козьминых О. К.** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 785—788

Совместной каталитич. конденсацией CH≡CH с *п*-$CH_3OC_6H_4NH_2$ или *п*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$ и *п*-$NO_2C_6H_4CHO$ синтезированы замещ. хинолины (**Iа—б**), а при применении 2-нафтиламина — замещ. 5,6-бензохинолины (**IIа**). По-видимому, CH≡CH дает с амином этилиденовое производное, которое присоединяется к одновременно образующемуся шиффову основанию (ШО). Полученный промежуточный продукт при циклизации превращается в **Iа—б** или **IIа.** Нагревают эквимолярные кол-ва амина и *п*-$NO_2C_6H_4CHO$ в спирт. р-ре, отделяют выпавшее ШО, растворяют в толуоле, добавляют эквимолярное кол-во $C_6H_5NH_2$, $HgCl_2$ (10% от веса массы), насыщают 15—20 час. CH≡CH при 80—90° и нагревают 30 мин. со смесью конц. HCl и спирта (1 : 2); выделеный из спирт. р-ра осадок растворяют в C_5H_5N и кристаллизуют из ацетона или C_5H_5N. Выход **Iа—б** и **IIа** 50—60%, т. пл. в °С и т. пл. пикрата в °С соответственно 156—157 и 222—224 (разл.), 140—141 и 187—188, 196,5—197 и 142—143. Восстановление **Iа—б** и **IIа** Sn в конц. HCl при нагревании приводит соответственно к (**Iв—г**) и (**IIб**). Т-ры плавления основания, пикрата и ацетильного производного в °С: **Iв,** 220—221, 189—190 (разл.), 234—235; **Iг,** 188—189, 203—205 (разл.), 229; **IIб** 218—219, 181—182, 250—251. Конденсацией хлорангидридов сульфокислот с **Iв—г** или **IIб** с последующим восстановлением NO_2-группы (Fe-порошок + лед. CH_3COOH) или гидролизом CH_3CONH-группы, если они имеются, синтезированы соединения (**Iд—ф**) и (**IIв—к**). Приведены т. пл. в °С **I:** **д** 222—223, **е** 224—225, **ж** 182—183, **з** 179—180, **и** 213—214, **к** 243—244, **л** 225—226, **м** 255—257 (разл.), **н** 206—207, **о** 215—215,5, **п** 232—233, **р** 206—207, **с** 209—211, **т** 227—228, **у** 211—212, **ф** 226—227; т. пл. в °С **II:** **в** 229—230, **г** 241 (разл.), **д** 229—230, **е** 228—229, **ж** 250 (разл.), **з** 215—216, **и** 254—255, **к** 225—227.

I а—ф II а—к

I а R = CH_3, R′ = NO_2; **б** R = C_2H_5, R′ = NO_2; **в** R = CH_3, R′ = NH_2; **г** R = C_2H_5, R′ = NH_2; **д** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_5$; **е** R = CH_3, R′ = $NHSO_2$-(пиридил-3); **ж** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4OCH_3$-*п*′; **з** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4NO_2$-*м*′; **и** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*м*′; **к** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*п*′; **л** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*м*′; **м** R = CH_3, R′ = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*п*′; **н** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_5$; **о** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2$-(пиридил-3); **п** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4OCH_3$-*п*′; **р** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4NO_2$-*м*′; **с** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*м*′; **т** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*п*′; **у** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*м*′; **ф** R = C_2H_5, R′ = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*п*′; **II а** R = NO_2, **б** R = NH_2, **в** R = $NHSO_2C_6H_5$, **г** R = $NHSO_2$-(пиридил-3), **д** R = $NHSO_2C_6H_4OCH_3$-*п*′; **е** R = $NHSO_2C_6H_4NO_2$-*м*′, **ж** R = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*м*′; **з** R = $NHSO_2C_6H_4NHCOCH_3$-*п*′; **и** R = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*м*′; **к** R = $NHSO_2C_6H_4NH_2$-*п*.

Г. Браз

21486. **О псевдооснованиях. III. Продукты присоединения метилкетонов в ряду хинолиния и изохинолиния. IV. Дегидрирование продуктов присоединения метилкетонов и образование 2- и 4-«дегидро»-производных в ряду хинолиния. Крёнке, Фогт** (Methylketon-Addukte der Chinolinium- und Isochinolinium-Reihe. Über Pseudobasen III. Dehydrierung von Methylketon-Addukten der Chinolinium-Reihe zu 2- und zu 4-«Dehydro»-Verbindungen. Über Pseudobasen. IV. Kröhnke Fritz, Vogt Isolde), Liebigs Ann. Chem., 1956, **600**, № 3, 211—228, 228—238 (нем.)

III. Подобно пиридиниевым солям (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 60592), четвертичные соли хинолиния (I) при р-ции с метил- или метиленкетонами образуют аддукты, которые могут иметь строение солеобразных соединений (II) (катион может выступать также и в других возможных таутомерных формах) или строение производных 1,2-(или 1,4)-дигидрохинолина (III) с гомеополярной связью между углеродными атомами реагирующих молекул. Аналогичные аддукты (IV) образуются также и в ряду четвертичных солей изохинолиния (V). В пользу солеобразного строения аддуктов, помимо их способности распадаться на исходные в-ва при действии минер. к-т, говорит также отщепление кетонного

остатка при гидрировании, образование альдонитронов при взаимодействии с 4-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ (**VI**) и р-ция обмена кетонного остатка при взаимодействии аддукта с более активными метил- и метиленкетонами. Пиперидин (**VII**) образует с **I** и **V** нормальные продукты конденсации с гомеополярной связью.

$[\ldots CR \ldots NR]^{+}\ [CHR'{-}COR'']^{-}$ **II** ... H, $CHR'COR''$, NR **III**

Смесь 1 ммоля **I** или **V** (в виде бромидов), 1—1,5 ммоля метил- или метиленкетона и 20 *мл* спирта обрабатывают при 20° 0,1 *мл* 10 н. NaOH, выход аддукта ~ 100%. Описанным способом получают (после шифра указаны R, R′, R″ (или CHR′COR″), т. пл. в °С): **II**, CH_3, H, C_6H_5, 120—122 (из сп.); **II**, 2-$ClC_6H_4CH_2$, H, C_6H_5, 144—146 (из ацетона); **IV**, 2-$ClC_6H_4CH_2$, H, C_6H_5, 111—112; **II**, 4-$ClC_6H_4CH_2$, H, C_6H_5, 108—110 (из ацетона); **IV**, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, H, C_6H_5 (**IVa**), 119—121 (из CH_3OH-диоксана); **II**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, H, C_6H_5, 90—93 (из сп.); **IV**, $C_6H_5CH{=}CH$, H, C_6H_5, 140—143 (из сп.-диоксана); **IV**, флуоренил-9, H, C_6H_5, 129—130; **II**, CH_3, C_6H_5, C_6H_5, 91—93 (из сп.); **II**, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 130—131 (из ацетона); **II**, 2-$ClC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 102—104 (из сп.); **IV**, 2-$ClC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 106—108; **II**, 3-$ClC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 126—127 (из ацетона); **IV**, 3-$ClC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 86—88 (из сп.); **II**, 4-$ClC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 96—97 (из ацетона); **IV**, 4-$JC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 120—122 (из сп.); **II**, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, C_6H_5, C_6H_5 (**IIa**), 130—133 (из сп.); **IV**, 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 118—120 (из сп.); **IV**, 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$, C_6H_5, C_6H_5 (**IVб**), 110—112 (из сп.), **II**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, (**IIб**), 173—175 (из сп.-диоксана); **IV**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, (**IVв**), 125—127 (из сп.); **IV**, $C_6H_5CH_2CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 110—112 (из сп.); **II**, $(C_6H_5)_2CH$, C_6H_5, C_6H_5, 150—152 (из сп.); **IV**, $C_6H_5CH{=}CH$, C_6H_5, C_6H_5, 134—137 (из сп.); **II**, 3-$O_2NC_6H_4CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 148—150; **II**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 4-$CH_3OC_6H_4$, C_6H_5, 154—155; **II** 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 2-кетоциклогексил, 146; **II**, 2-$ClC_6H_4CH_2$, 2-кетоциклогексил, 115—120 (из сп.). Смесь 1 ммоля **I** или **V** и 8 *мл* 50%-ного ацетона обрабатывают при 20° 0,1 *мл* 10 н. NaOH; этим способом получают (указаны R, R′, R″, т. пл. в °С): **II**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, H, CH_3 (**IIв**), 122—124 (из ацетона); **IV**, 2,6-$Cl_2C_6H_3CH_2$, H, CH_3 (**IVг**), 87—88 (из ацетона); **IV**, $C_6H_5CH{=}CH$, H, CH_3 (**IVд**), 106—108 (из ацетона). Смесь 1 моля **IIв** и 2 моля $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ в спирте кипятят 30 мин., получают **IVв**, выход 72%. Смесь 1 ммоля **I** или **V**, 2 *мл* воды и 3 *мл* **VII** нагревают до полного растворения, охлаждают до 20° и разбавляют водой; указанным способом с выходом ~100% получают (указаны т. пл. в °С): 1-пиперидино-2-(2′-хлорбензил)-1,2-дигидроизохинолин, 91—93 (из сп.); 1-пиперидино-2- (2′,6′-дихлорбензил)-1,2- дигидроизохинолин (**VIII**) 112—114 (из водн. пиридина; содержит 0,25 моля воды); 1-пиперидино-2β-стирил-1,2-дигидроизохинолин (**IX**), 90—92 (из сп.); 1-(2′, 6′-дихлорбензил)-4 (или 2)-пиперидино-1,4- (или 1,2)-дигидрохинолин, 108—109. Смесь 1 ч. **VIII** и 30 ч. ацетона нагревают 1,5 часа при 60°, получают **IVг**, выход 83%. Аналогично из **IX** получают **IVд**. При обработке **IVд** 1 н. $HClO_4$ получают перхлорат N-β-стирилпиридиния, т. пл. 209—210°. 0,4 *г* **IIa** и 0,13 *г* **VI** в 30 *мл* спирта кипятят 30 мин., получают 2,6-$Cl_2C_6H_3$-$CH{=}NO$-[4-$(CH_3)_2NC_6H_4$] (**X**), выход 95%, т. пл. 168—169° (из сп.), и хинолин. Аналогично получают **X** из **IVa** и 3,4-$Cl_2C_6H_4CH{=}NO$-[4-$(CH_3)_2NC_6H_4$], выход 73%, т. пл. 173—175° (из сп.), из **IVб** **IIб** гидрируют над скелетным Ni в спирте при 20°, получают 1-(2′,6′-дихлорбензил)-тетрагидрохинолин (**XI**), выход 89%, т. пл. 108—110° (из сп.). Выход **XI** при гидрировании **IIв** 41%. Аналогично гидрируют **IVa**, получают 1-(2′,4′-дихлорбензил)-тетрагидроизохинолин; перхлорат, т. пл. 159—160° (из воды). Смесь 0,48 *г* **IVб**, 0,2 *г* 3-$O_2NC_6H_4CHO$, 0,1 *мл* 10 н. NaOH и 15 *мл* спирта выдерживают 16 час. при 20°, получают 1-(3′- нитрофенил)-2-(3′,4′- дихлорфенил) -2-изохинолиний-этанол-1-бетаин, выход 95%, т. пл. 145—146° (из водн. пиридина). В аналогичных условиях из 0,48 *г* **IVб** и 0,45 *г* 2-$O_2NC_6H_4CHO$ (**XII**) через 50 час. получают 0,1 *г* продукта неустановленного строения; маточный р-р извлекают эфиром, остаток после отгонки эфира растворяют в CH_3COOH и 2 дня подвергают действию света, получают 2-(3′,4′-дихлорфенил)-изатоген, выход 50%, т. пл. 197—199°. Аналогично из **IVa** и **XII** получают 2-(2′,4′-дихлорфенил)-изатоген, т. пл. 159—160°. Р-р 2 ммоля бромистого 1-(2′,6′-дихлорбензил)-хинолиния в 20 *мл* воды обрабатывают 0,2 *мл* 10 н. NaOH, осадок фильтруют и сушат над P_2O_5, получают 0,4 *г* соответствующего четвертичного основания (**XIII**). При кристаллизации **XIII** из спирта и CH_3OH образуются соответственно этилат, т. пл. 103—105°, и метилат, т. пл. 105—106°. Р-р 1,1 *г* бромистого 2-(2′,6′-дихлорбензил)-изохинолиния (**XIV**) в 25 *мл* спирта обрабатывают 0,4 *мл* 10 н. NaOH и охлаждают до 0°, получают соответствующий этилат, выход 72%, т. пл. 80—82° (из сп.); последний при действии 1 н. $HClO_4$ образует перхлорат, т. пл. 171°. Основание, выделенное из 0,25 *г* **XIV**, кипятят с 2 *мл* **VII** и 1 *мл* воды, получают **VIII**, выход ~ 100%. Смесь 0,3 *г* **VIII**, 0,2 *г* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ и 10 *мл* спирта кипятят 30 мин.; получают **IVв**, выход 85%. Р-р 1,1 *г* бромистого 1-(2′,4′-дихлорбензил)-изохинолиния (**XV**) в 20 *мл* спирта обрабатывают 0,4 *мл* 10 н. NaOH, оставляют на несколько дней при ~20°, осадок растворяют в спирте и обрабатывают 1 н. $HClO_4$; из фильтрата после отделения перхлората **XV** получают 2-(2′,4′-дихлорбензил)-изохинолон-2, т. пл. 150—152° (из сп.). Аналогично получают 2-(4′-хлорбензил)-изохинолон-2, выход 48%, т. пл. 141—143° (из сп.).

IV. Описанные в предыдущем собщении **II** (R′ = H, R″ = CH_3) и **II** (R′ = H, R″ = C_6H_5), за исключением **II** с (R = 1-(2′,6′-$Cl_2C_6H_3CH_2$), при действии $AgNO_3$, бензохинона (**XVI**) и **VI**, подобно своим пиридиновым аналогам, превращаются в производные 4-ацетонилиден-(**XVII**) или соответственно 4-фенацаль-(**XVIII**)-1,4-дигидрохинолина. Окисление $KMnO_4$ приводит к образованию 2-ацетонилиден-(**XIX**) и 2-фенацаль (**XX**)-1,2-дигидрохинолина. В тех же условиях **IV** не претерпевают аналогичных превращений. Р-р 3 ммолей **I** (в виде бромида или хлорида) в 15 *мл* ацетона и 15 *мл* воды обрабатывают при 80° 0,3 *мл* 10 н. NaOH, добавляют 20 *мл* ацетона и 3 ммоля **VI**, нагревают 15—20 мин., охлаждают до 20° и оставляют на 4—5 час. Описанным способом получают следующие **XVII** [указаны заместитель в положении, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)]: 4′-$ClC_6H_4CH_2$, 57, 180—182; перхлорат, т. пл. 130—132 (из сп.); 2′,4-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (**XVIIa**), 72, 203—204; перхлорат, т. пл. 189—190° (из сп.); 3′,4′-$Cl_2C_6H_3$-CH_2, 66, 188—189; $C_6H_5CH{=}CHCH_2$, 56, 170—173. Смесь 1 ммоля **II** (R = $C_6H_5CH_2$, R′ = H, R″ = C_6H_5) (**IIг**), 1 ммоля **VI** и 10 *мл* спирта кипятят 15 мин. и охлаждают до 0°; получают 1-$C_6H_5CH_2$-**XVIII** (**XVIIIa**), выход 56%, т. пл. 176—177° (из ацетона). Аналогично получают следующие **XVIII** (указаны заместитель в положении I, выход в %, т. пл. в °С): 2′-$ClC_6H_4CH_2$, 61, 214—216 (из пиридина); бромгидрат, т. пл. 204—

205° (из сп.); 3′-$ClC_6H_4CH_2$, 50, 157—159 (из сп.); перхлорат, т. пл. 189—190,5° (из сп.); 4′-$ClC_6H_4CH_2$, 60, 153—154 (из сп.); бромгидрат, т. пл. 196—198° (из сп.; сесквигидрат); 2′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (**XVIIIб**), 73, 176—178 (из сп. или ацетона); бромгидрат, т. пл. 184—186°; 3′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 50, 159—161 (из сп.); $C_6H_5CH_2CH_2$, 67, 164—165 (из сп.). При окислении **IVa** действием $AgNO_3$ или **XVI** выходы **XVIIIб** равны соответственно 48% и 55%. 3 ммоля **I**, 10 *мл* ацетона и 10 *мл* воды обрабатывают при 20° 0,3 *мл* 10 н. NaOH, добавляют 20 *мл* ацетона и р-р 0,63 *г* $KMnO_4$ в 10 *мл* воды и 10 *мл* ацетона, кипятят 2—3 мин., фильтруют, р-р очищают углем и разбавляют водой. Описанным способом получают следующие **XIX** (указаны заместитель в положении 1, выход в %, т. пл. в °С (из сп.): 2′-$ClC_6H_4CH_2$, 57, 188—189; перхлорат, т. пл. 219—220°; 2′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$ (**XIXa**), 60, 166—168; перхлорат, т. пл. 203—204° (из сп.); 3′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 46, 186—188; 4′-$ClC_6H_4CH_2$, 60, 150—152 (из водн. ацетона). Смесь 3 ммоля **I** 1 *мл* $C_6H_5COCH_3$ и 15 *мл* спирта обрабатывают при 20° 1,5 *мл* 2 н. NaOH, через 5 час. разбавляют водой, извлекают эфиром, остаток после отгонки эфира растворяют в 25 *мл* ацетона, обрабатывают р-ром 0,63 *г* $KMnO_4$ в 10 *мл* воды и 20 *мл* ацетона, кипятят 2—3 мин., фильтруют, р-р очищают углем и разбавляют водой. Описанным способом получают следующие **XX** с небольшой примесью соответствующих **XVIII** (указаны заместитель в положении 1, выход в %, т. пл. в °С): 2′-$ClC_6H_4CH_2$, 33, 186—187 (из CH_3OH-бзн.); бромгидрат, т. пл. 167—168° (из сп.); 4′$ClC_6H_4CH_2$ (**XXa**), 60, 223—224,5 (из сп.); 2′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 35, 203—204 (из сп.); бромгидрат, т. пл. 190—191° (из сп., дигидрат); 3′,4′-$Cl_2C_6H_3CH_2$, 35, 199—201 (из сп.); бромгидрат, т. пл. 208—209° (из сп.). В аналогичных условиях из **IIг** получают **XVIIIa**, выход 50%. Смесь 0,5 *г* **XVIIa** и 6 *мл* р-ра HBr (газ) в CH_3COOH нагревают 2 часа при 180°, разбавляют водой и обрабатывают эфиром; из водн. р-ра осаждают пикрат 4-ацетонилхинолина, выход 85%, т. пл. 202—203,5° (из ацетона). Аналогично получают: из **XIXa** — пикрат 2-ацетонилхинолина, выход 88%, т. пл. 184—185° (из ацетона); из **IX** — бромгидрат 4-фенацилхинолина, выход 83%, т. пл. 214—217° (из сп.); основание, т. пл. 115—117° (из сп.); из **XXa** — пикрат 2-фенацилхинолина, т. пл. 174—174,5°; бромгидрат, т. пл. 198° (из сп.). **А. Гуревич**

21487. Производные изохинолина с кислородным мостиком. Греве, Кёппик, Родер (Isochinolin-Derivate mit Oxyd-Brücken. Grewe Rudolf, Köpnick Horst, Roder Peter), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 15—24 (нем.)

Подобно тому как β-(циклогексен-1-ил)-этилметиламин (I) при pH 6 реагирует с CH_3CHO, образуя 1,2-диметил-10-оксидекагидроизохинолин (II), а β-(циклогексен-1-ил)-этиламин (III) при нагревании с CH_2O и HCOOH дает 2-метил-10-оксидекагидроизохинолин (IV), хлоргидрат (ХГ) **I** при р-ции (24 часа, 20°) с фенилглиоксалем в конц. метанольном р-ре циклизуется в α-10-этокси-α-метокси-1-бензил-2-метилдекагидроизохинолин (**Va**), т. пл. 70° (из водн. CH_3OH); пикрат (ПК), т. пл. 126° (разл.; из сп.); пикролонат, т. пл. 143° (разл.; из сп.), выделяемый в виде ХГ, выход 53%, т. пл. 190° (разл.; из сп.-эф.), при кипячении 5 час. с 1%-ным метанольным р-ром HCl количественно изомеризующийся в форму (**Vб**), т. пл. 100° (из водн. CH_3OH); ПК, т. пл. 150° (разл.; из сп.). **Va, б** не восстанавливаются в присутствии катализаторов и гидролизуются при 20° (**Va** в течение 2 мин., **Vб** в течение 25 час.) 1 н. HCl в очень нестойкий 1-бензоил-2-метил-10-оксидекагидроизохинолин (VI), выход 86 и 63% соответственно, т. пл. 77° (из водн. CH_3OH), из которого при нагревании с 1%-ным р-ром $HCl{=}CH_3OH$ регенерируется **Vб**. Строение **Va, б** и **VI** согласуется с их спектрографич. характеристиками. **VI** восстанавливается $NaBH_4$ в CH_3OH в диморфный 1-(α-оксибензил)-2-метил-10-оксидекагидроизохинолин (**VII**), выход 84%, т. пл. 134 и 146° (из петр. эф.), ацетилирующийся $(CH_3CO)_2O$ в пиридине в моноацетильное производное. т. пл. 145° (из разб. сп.), а при кипячении 4 часа с конц. HCl дегидратирующийся в α, 10-эпокси-1-бензил-2-метилдекагидроизохинолин, выход почти колич., т. пл. 104° (из водн. CH_3OH); ПК, т. пл. 206° (разл.; из сп.). Склонность к образованию α, 10-окисей у аналогично построенных производных 10-оксидекагидроизохинолина показана на примере 1- карбэтокси- 2-метил- 10 -оксидекагидроизохинолина (**VIII**), т. кип. 110—140°/0,006 *мм*, $n^{20}D$ 1,4940, полученного с 54%-ным выходом р-цией **I** с алкоголятом этилового эфира глиоксиловой к-ты при pH 6 (3 дня при 20°, затем 3 часа при 80—100°); **VIII** при нагревании 4 часа с метанольным р-ром KOH превращается в лактон 2-метил-10-оксидекагидроизохинолинкарбоновой-1 к-ты, выход 28%, т. пл. 122° (из петр. эф.); ПК, т. пл. 234° (из сп.), и восстанавливается $LiAlH_4$ в 1-оксиметил-2-метил-10-оксидекагидроизохинолин, выход 44%, т. кип. 140—150°/0,006 *мм*, т. пл. 198° (из CH_3COOH), лактонизирующийся при кипячении 2 часа с разб. HCl (1 : 1) в неацетилирующийся и не восстанавливающийся в присутствии катализаторов α,10-эпокси-1,2-диметилдекагидроизохинолин, т. кип. 110—120°/0,006 *мм*; ХГ, т. пл. 232°, ПК, т. пл. 249° (из CH_3COOH), образующийся также при взаимодействии **I** с гликолевым альдегидом в воде при pH 5. При восстановлении **VI** в 1%-ном метанольном р-ре HCl над Pt (из PtO_2) при 20° получены 2 в-ва [т. пл. 145° (из водн. CH_3OH) и 86° (из водн. CH_3OH)] неустановленного строения. **VII** восстанавливается в смеси CH_3COOH и H_2SO_4 над $Pd/BaSO_4$ (40 час., 95—98°) в 1-бензил-2-метил-1, 2,3,4,5,6,7,8-октагидроизохинолин; ПК, т. пл. 134° (из сп.); йодметилат, т. пл. 177—178° (из CH_3OH + + CH_3COOH). К 7,8 *г* **I** приливают 1 н. р-р HCl до pH 6, добавляют 5 *мл* CH_3CHO и ~150 *мл* воды, нагревают 2 часа при 60°, добавляют еще 5 *мл* CH_3CHO, нагревают 2 дня при 60°, приливают 35 *мл* 2 н. р-ра NaOH и извлекают эфиром **II**, выход 75%, т. пл. 92°; ПК, т. пл. 203° (из сп.); ХГ, т. пл. 212° (из сп.-эф.). 5 *г* **III** смешивают при охлаждении с 10,8 *мл* 85%-ной HCOOH и 9,2 *мл* 30%-ного CH_2O, оставляют на 1 час при 20°, подкисляют 6 *мл* конц. HCl, отгоняют в вакууме CH_2O и HCOOH, остаток смешивают с 40 *мл* 2 н. р-ра NaOH и извлекают эфиром **IV**, выход 81%, т. кип. 127°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5080; ПК, т. пл. 158° (из сп.), ХГ, т. пл. 195° (из сп.-эф.). **Д. Витковский**

21488. Реакции раскрытия — замыкания цикла в ряду гетероциклических соединений. IV. Строение пиразолов, полученных из β-индолилкетонов. Альберти (Reazioni di apertura-chiusura nucleare nella serie eterociclica. Nota IV. Conferma dei prodotti delle reazioni di trasformazione pirazolica dei β-indolilchetoni. Alberti Carlo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 729—735 (итал.)

На примерах 3-метил-, 3,5-диметил- и 3-изопропил-4-(*о*-аминофенил)-пиразолов, дезаминированных диазометодом в 3-метил-(**Ia**), 3,5-диметил-(**Iб**) и 3-изопропил-(**Iв**)-4-фенилпиразолы, подтверждено строение продуктов взаимодействия β-индолилкетонов с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (см. сообщения II и III, РЖХим, 1955, 55129; 1958, 17958). Идентичность **Ia—в** подтверждена их синтезом по Кнорру из α-оксиметилен-α-фенилацетона (**II**), α-ацетил-α-фенилацетона или α-формилбензилизопропилкетона и $N_2H_4 \cdot H_2O$. К охлаждаемому р-ру 3,6 *г* Na в 25 *мл* спирта добавляют

смесь 0,7 г фенилацетона и 11 г $HCOOC_2H_5$, оставляют на 60 час. при 20°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в холодной воде, извлекают эфиром, подкисляют при охлаждении разб. HCl и извлекают эфиром II, выход 95%, т. пл. 74—75° (из CH_3OH). Смесь спирто-эфирного р-ра 0,05 моля II с 20%-ным избытком $N_2H_4 \cdot H_2O$ оставляют на несколько часов, кипятят несколько минут разбавляют водой и получают Iа, выход ~100%, т. пл. 140—141° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 158—159° (из сп.). Аналогично получают Iб, т. пл. 132—133° (из разб. сп.); пикрат, т. пл. 188—189° (из сп.), и Iв, т. пл. 99—100° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 213—214°. Д. Витковский

21489. **2-алкоксиимидазолины.** **Кейн, Клейс, Пус** (2-Alkoxyimidazolines. Cain C. K., Kleis J., Poos G.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1283—1284 (англ.)

Нагреванием (18 час.) эквимолярных кол-в 2-метилмеркапто-2-имидазолина (I) и RONa в ROH получены 2-алкокси-2-имидазолины $NHCH_2CH_2N{=}COR$ (II) (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. в °С пикрата и кислой соли с фумаровой к-той): CH_3, 20—25 (побочно образуется 20% этиленмочевины), 70—72, 168—170, 136—139°; C_2H_5 (IIа), 13, 48—50, —, 123—125; *изо*-C_3H_7, 11, 65—67, 127—128, —; *н*-C_4H_9, (IIб), 47 (возвращается 66% IIб), 55—58, —, 126—128. При получении IIа, б побочно образуется $NHCH_2CH_2N{=}C{-}NCH_2CH_2NHCO$, выход 10—15%, т. пл. 210°, pK_a 6,0. Приведены $\lambda_{макс}$ (в μ) полученных веществ. Б. Дубинин

21490. **Получение некоторых соединений имидазолина и амидина.** **Иканов, Гисволд** (The preparation of some imidazoline and amidine compounds. Ecanow Bernard, Gisvold Ole), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 5, 315—317 (англ.)

Исходя из предположения, что амидины являются «открытыми», а соответствующие имидазолины «закрытыми» моделями лекарственных в-в, для исследования фармакологич. и антибиотич. активностей синтезированы хлоргидраты алкильных эфиров *n*-(N-алкиламидино)-бензойной к-ты $ROOCC_6H_4C({=}NH)NHR' \cdot HCl$ (I), эфиры *n*-(2-имидазолинил-2)-бензойной к-ты $NHCH_2CH_2N{=}CC_6H_4COOR\text{-}n$ (II), амиды *n*-цианбензойной к-ты NCC_6H_4CONRR' (III), бензимидаты $RR'NCOC_6H_4C(OC_2H_5){=}NH \cdot HCl$ (IV) и *n*-(2-имидазолинил-2)-бензамиды $NHCH_2CH_2N{=}CC_6H_4CONRR'$ (V). Сообщается улучшенный метод очистки *n*-цианбензойной к-ты (VI). Неочищ. VI кипятят в эфире, декантируют и р-р упаривают. К р-ру 7—10 г алкил *n*-этоксикарбонилбензимидата в 100 *мл* абс. спирта добавляют этилендиамин до pH 7,5—8 (нитразиновая бумажка), нагревают (~100°, 3—5 час.), упаривают продуванием воздуха до появления осадка, прибавляют воду и охлаждают (0°, 12 час.), получают II, которые кристаллизуют из разб. ацетона. Остальные в-ва синтезированы в основном ранее описанными методами (Di Gangi F. E., Gisvold O., J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1949, 38, 154; РЖХим, 1954, 18018). Получены следующие I (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, $C_6H_5CH_2$, 86, 245—246; CH_3, циклогексил, 82, 225—226; CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 88, 206—207; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 83, 195—196; C_2H_5, циклогексил, 87, 170—171; *изо*-C_3H_7, $C_6H_5CH_2$, 85, 184—185; *изо*-C_3H_7, циклогексил, 79,5, 283—284; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_5H_{11}, 81,3, 258—259. Получены II (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 83,2, 179—180 (хлоргидрат); C_2H_5, 88,1, 151—152; C_3H_7, 79, 126—127; *изо*-C_3H_7, 86, 173—174 (хлоргидрат); *н*-C_4H_9, 87, 138—139; *н*-C_5H_{11}, 79, 115—116; *н*-C_6H_{13}, 82, 111—112; $C_6H_5CH_2$, 87, 145—146; циклогексил, 72, 159—160; гексагидробензил, 80,4, 171—172 (хлоргидрат). Получены III (перечисление здесь и далее, как у I): CH_3, C_6H_5, 65, 104—105; C_2H_5, C_2H_5, 62, 79—80. Получены IV: CH_3, C_6H_5, 77, 125—127; C_2H_5, C_2H_5, 70,2, 134—135. Получены V: H, H, 79, 288—289; CH_3, C_6H_5, 73,5, 202—203; C_2H_5, C_2H_5, 71,5, 136—137. Б. Дубинин

21491. **I. Реакционная способность гетероциклических диамидов угольной кислоты. II. Реакционная способность N-карбоновых эфиров и амидов ряда имидазола и триазола.** **Штаб** (I. Reaktionsfähige heterocyclische Diamide der Kohlensäure. II. Reaktionsfähige N-Carbonsäureester und N-Carbonsäureamide des Imidazols und Triazols. Staab H. A.), Liebigs Ann. Chem., 1957, **609**, № 1—3, 75—83; 83—88 (нем.)

I. Действием фосгена на имидазол (I) и триазол (II) в безводн. тетрагидрофуране (III) получены $(CH{=}CHN{=}CHN{-})_2CO$ (IV) и $(CH{=}NN{=}CHN{-})_2CO$ (V) соответственно, которые показывают чрезвычайную реакционную способность (обсуждается причина этого явления с привлечением данных ИК-спектров). Уже при ~20° в течение нескольких секунд вода гидролизует IV и V выделением CO_2; со спиртами и фенолами образуются соответствующие эфиры угольной к-ты (VI — к-та), а с аминами — производные мочевины. Как пример многочисленных синтезов показано, что препаративное применение IV и V для введения CO-группы между двумя окси- или аминогруппами имеет преимущества по сравнению с $COCl_2$ (не ядовиты, не образуется HCl, высокие выходы и др.), особенно (действие IV) при превращении би- или полифункциональных аминов и оксисоединений в высокомолекулярные полиамиды и полиэфиры VI. В р-р 0,04 моля I в 100 *мл* III пропускают 0,01 моля сухого $COCl_2$ (до прекращения выделения I·HCl, избыток $COCl_2$ удаляют током сухого N_2), фильтрат упаривают в вакууме и получают IV, выход 100%, т. пл. 115,5—116°. Аналогично (в 150 *мл* III) получают V, т. пл. 134—136°. Р-ции IV с различными реагентами (перечисляются реагент, т-ра в °С, время в минутах, продукт р-ции, выход в %): анилин (в III), 20, 30, N,N′-дифенилмочевина, 91; *о*-фенилендиамин (в III), 20, 30, бензимидазолон, 87; 3,4-диаминотолуол, 100, 15, 5-метилбензимидазолон, 58 (т. пл. 293—296° (из разб. сп., 1 : 1)); 2,3-диаминонафталин, 120, 5, N,N′-(нафтилен-2,3)-мочевина, 85 (в присутствии III, 20°, 30 мин., выход 78%, т. разл. > 320°); спирт, 78, 60, диэтиловый эфир VI, 85; фенол, 70, 30, дифениловый эфир VI, 83; пирокатехин, 120, 30, *о*-фениленовый эфир VI, 86 (т. пл. 117,5—118); гексаметилендиамин, 150, —, $(C_7H_{14}N_2O)_x$, —, т. пл. 290—300°; 4,4′-диаминодифенилметан, 150, —, $(C_7H_{14}N_2O)_x$, не плавится при 360°; бензидин, 150, —, $(C_{13}H_{12}N_2O)_x$, —, не плавится; 2,6-диаминопиридин, 150, —, $(C_6H_5N_3O)_x$, —, т. разл. > 230°; 1,5-диаминонафталин, 150, —, $(C_{11}H_8N_2O)_x$, —, т. разл. 250°.

II. I и II с $ClCOOC_2H_5$ в III дают $CH{=}CHN{=}CHN{-}COOC_2H_5$ (VII — к-та) и $CH{=}NN{=}CHNCOOC_2H_5$ (VIII — к-та) соответственно, которые очень легко образуют с аминами уретаны, а со спиртами эфиры VI. Точно также полученные из I, II с C_6H_5NCO амиды VII и VIII (VIIа и VIIIа) благодаря активирующему влиянию гетероциклич. кольца на CO-группу показывают необычно высокую реакционную спо-

собность: с аминами дают замещ. мочевины, со спиртами и фенолами карбаминовые эфиры; **III**, содержащий воду, гидролизует их с выделением CO_2 уже при $\sim 20°$. Из скорости выделения CO_2 следует, что активность **VIIIa** равна активности **IV**; гидролиз **VIIa** протекает медленнее. Данные ИК-спектров (в $см^{-1}$) в $CHCl_3$ (дифенилмочевина (1650 в KBr); **VIIa** (1730); **VIIIa** (1751); **IV** (1747) и **V** (1781)) показывают, что сдвиг в сторону коротких волн идет параллельно увеличению активности к нуклеофильным р-циям CO-группы. 0,4 моля **I** в 300 *мл* **III** и 0,2 моля $ClCOOC_2H_5$ встряхивают 24 часа, фильтрат от **I**·HCl упаривают в вакууме, выход этилового эфира **VII** 80—85%, т. кип. 99—100°/12 *мм*; со спиртом (кипячение 1 час) дает диэтиловый эфир **VI**, выход 70%. Аналогично из **II** получают (3 дня) этиловый эфир **VIII**, выход 80%, т. кип. 120—121°/12 *мм*. К 11,4 *г* **I** в 50 *мл* **III** прибавляют 20 *г* C_6H_5NCO (порциями по 5 *г*), нагревают ($\sim 100°$, 30 мин.) и отделяют **VIIa**, выход $\sim 100\%$, т. пл. 116—117,5° (из **III**). Из 2,75 *г* **II** в 130 *мл* **III** и 4,8 *г* C_6H_5NCO (100°, 1 час. и упаривание до 20 *мл*) получают **VIIIa**, выход $\sim 100\%$, т. пл. 122—123%; с $(C_2H_5)_2NH$ (20°, 20 мин.) дает N,N-диэтил-N′-фенилмочевину, выход 88%. **VIIa** и анилин (60°, 30 мин.) образует $C_6H_5NHCONHC_6H_5$, выход 83%, а с фенолом (70°, 4 часа) $C_6H_5OCONHC_6H_5$, выход 86%. Б. Дубинин

21492. Образование твердых производных альдегидов. 2-замещенные 1,3-бис-(*п*-хлорбензил)-тетрагидроимидазолы. Чень Жу-юй, Билман (醛的固體衍生物的合成II·2-取代-1,3-雙(對-氯苄基)二氮圜-[1,3]. 陳茹玉,畢爾門,約翰),化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 3, 223—229 (кит.; рез. англ.)

1,2-бис-(*п*-хлорбензиламино)-этан (**I**) может служить для идентификации альдегидов, с которыми он образует осадки 2-R-1,3-бис-(*п*-хлорбензил)-тетрагидроимидазолов (**II**) (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 74,6, 88,5—89; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 83, 89,5—90; *о*-ClC_6H_4, 80, 92—93; C_6H_5, 73,6, 104—105; 3,4-метилендиоксифенил, 21,2, 106—107; *м*-$NO_2C_6H_4$, 30,4, 110—110,5; тиофен-3, 53,2, 119—120; *п*-ClC_6H_4, 44, 122—123; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 75, 122,5—123,5; $C_6H_5CH{=}CH$, 65,6, 131,5—132,5; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 64, 65—66; 3,4-$(C_2H_5O)_2$-C_6H_3, 80,4, 76,5—77,5; $(CH_3)_2CH$, 29,6, 79—80; 3-фурил, 63,2, 80—81; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 52, 79,5—80,5; C_2H_5, 56, 84—85; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 65,4, 87,5—88; 3-CH_3O-4-OHC_6H_3, 76, 140,5—141; *о*-HOC_6H_4, 85,2, 164—165,5; *п*-HOC_6H_4, 48, 200—201. Впервые получены N,N′ диацетил-**I**, т. пл. 135—135,5°, и N,N′-дибензоил-**I**, т. пл. 189—190°. Разб. HCl количественно разлагает **II** на хлоргидрат **I** и соответствующий альдегид. С кетонами **I** соединений не образует. П. Соков

21493. 1-(β-аминоалкил)-бензимидазолы. Уитли, Стайнер (1-(β-aminoalkyl)-benzimidazoles. Wheatley William B., Stiner Gerald F.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 923—925 (англ.)

Присоединением акриламида (**I**) или метакриламида (**II**) к бензимидазолу (**III**) и 2-замещ. **III** в присутствии тритона B (**IV**) получены амиды β-(бензимидазолил-1)-пропионовой к-ты $R'C{=}NC_6H_4(\text{-}o)N\text{-}CH_2CHRCONH_2$ (**V**). В случае 5-замещ. **III** получается смесь изомерных 5- и 6-замещ. **V**. Гофмановская перегруппировка **V** приводит к 1-(β-аминоалкил)-бензимидазолам $R'C{=}NC_6H_4(\text{-}o)NCH_2CHRNH_2$ (**VI**), которые можно рассматривать как серотонин, содержащий вместо индольного изостерное кольцо **III** (см. РЖХимБх, 1957, 24053). Смесь **I** и **III** (по 0,5 моля) в 150 *мл* C_5H_5N + 4 *мл* 2,5 н. водн. р-ра **IV** постепенно нагревают, кипятят 7 час. и получают **V** (R = R′ = H) (**Va**), выход 78%, т. пл. 173,5—175° (из воды). Аналогично из **I** или **II** синтезированы следующие **V** [перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °C (из воды)]: H, CH_3, 67, 195,5—197; H, C_3H_7, 50, 198,5—200; H, *изо*-C_3H_7, 61, 213,5—215; H, $C_6H_5CH_2$, 57, 192,5—194,5 (из *изо*-C_3H_7OH); CH_3, H, 59, 183—185,5; CH_3, CH_3, 48, 227,5—231. Получены также смеси 5(и 6)-метил-**Va**, выход 60%, т. пл. 162—186°; 5(и 6)-метокси-**Va**, выход 57%, т. пл. 159—164°, и 5(и 6)-хлор-**Va**, выход 44%, т. пл. 159—200°. **Va** получен, кроме того, омылением 1,71 *г* β-(бензимидазолил-1)-пропионитрила в 5 *мл* конц. H_2SO_4 ($\sim 20°$, 24 часа), выход 88%. К 0,6 моля NaOH в 200 *мл* воды при $\sim 0°$ прибавляют 0,12 моля Br_2 и затем сразу 0,1 моля **Va**, медленно нагревают, р-р кипятят 6 час. и CH_2Cl_2 экстрагируют **VI** (R = R′ = H) (**VIa**), который (11,5 *г*) в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают сухим HCl и 300 *мл* эфира осаждают дихлоргидрат **VIa**, выход 27%, т. пл. 271—277° (из CH_3OH-эф.). Аналогично получены [перечисляются R, R′, выход дихлоргидрата **VI**, в %, т. пл. в °C (из CH_3OH-эф.)]: H, CH_3, 59, 286—289; H, *изо*-C_3H_7, 22, 140—143 (моногидрат); H, $C_6H_5CH_2$, 31, 251,5—254; CH_3, H, 44, 71,5—74,5 (основание; из бзл.-циклогексана); CH_3, CH_3, 64, 268,5—275. Получены также смеси дихлоргидратов 5(и 6)-метил-**VIa**, выход 57%, т. пл. 210—218° (полугидрат); 5(и 6)-метокси-**VIa**, выход 47%, т. пл. 230—240°, и 5(и 6)-хлор-**VIa**, выход 44%, т. пл. 243—247°. Б. Д.

21494. Щелочная конденсация фенантрахинона с мочевиной. Даннавант (Alkaline condensation of phenanthraquinone with urea. Dunnavant W. R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 991-992 (англ.)

Кипячение (5 час.) фенантрахинона с $(NH_2)_2CO$ в спирт. KOC_2H_5 (РЖХим, 1957, 11588) приводит к 4,5-дифенилен-4,5-дигидроимидазолону-2, выход 69%, не плавится при 400° (из лед. CH_3COOH). Из фильтрата при подкислении HCl выделено небольшое кол-во спиро-(флуорен-9,4′-имидазолидин)-диона-2′,5′, т. пл. 350—354° (разл.; из лед. CH_3COOH). Приведены данные ИК-спектров. В. Яшунский

21495. Исследования в области полиметиленовых циклов. XXVIII. Исследование продуктов реакции взаимодействия ацетонилацетона с гидразином. Домнин Н. А., Зеленина М. Н., Глебовская Н. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2088—2093

Доказано, что при взаимодействии 1 моля ацетонилацетона с 2 молями $N_2H_4 \cdot H_2O$ получается 2-амино-3,6-диметилдигидропиридазин (**I**), который при окислении HgO образует 3,6-диметилпиридазин (**II**), т. пл. 31—32°; пикрат, т. пл. 163,5°. Строение **I** и **II** подтверждено ИК-спектрами. Продукт конденсации **I** с фталевым ангидридом, т. пл. 308—310°, а с C_6H_5COCl, т. пл. 236—237° (из сп. и бзл.). Сообщение XXVII см. РЖХим, 1958, 17835. Ю. Розанова

21496. Хиназолоны. I. Синтез 3-(ω-диалкиламиноалкил)-хиназолонов-4. Цзи Юй-фын, Шао Го-сянь (3,4-二氫化雜二氮[1,3]萘—酮-[4]. I. 3-(ω-二烷氨基)-3,4-二氫化雜二氮[1,3]萘酮-[4]的合成. 紀育豐,邵國賢), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 2, 112—116 (кит.; рез. англ.)

Синтезированы 3-(ω-диалкиламиноалкил)-хиназолоны-4 путем конденсации антраниловой к-ты (**I**) и 3-хлор-**I** (**II**), полученной действием SO_2Cl_2 на **I**, с $HCONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**III**) и с $HCONHCH(CH_3)$-$(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ (**IV**). Для получения **III** $HCONH_2$ конденсировали с $H_2NCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$. Р-ция с **III** протекает с хорошими выходами (82—84,5%), тогда как в р-ции с **IV** выход не превышает 31%. Перечислены исходные в-ва и т. кип. или т. пл. полученных хиназолонов-4: **I** и **III**, т. кип. 153—156°/0,17 *мм*; **II** и **III**, т. пл. 69—70; **I** и **IV**, т. кип. 158—160°/0,1 *мм*; **II** и **IV**, т. пл. 156—157°. Е. Головчинская

21497. **Исследование пиримидинов. Действие аминов и гидразина на этиловый эфир 2-метилмеркапто-4-метилпиримидинкарбоновой-5 кислоты.** **Цзи Юй-фын, У Юань-лю** (嘧啶的研究: 胺及肼對 2-甲硫基-4-甲基-嘧啶-5-羧酸乙酯的作用. 紀育 豐, 吳元鎏), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 2, 145—152 (кит.; рез. англ.)

Конденсацией α-(этоксиметилен)-ацетоуксусного эфира с сульфатом S-метилтиопсевдомочевины в присутствии C_2H_5ONa в спирте синтезирован этиловый эфир 2-метилмеркапто-4-метилпиримидинкарбоновой-5 к-ты (I, к-та II) с выходом 75%, т. пл. 53—54°. Строение I доказано переводом в **II**, т. пл. 169—171°. Из Ag-соли II и C_2H_5J вновь получен **I**. Действием на I NH_3, аминов и N_2H_4 синтезированы следующие этиловые эфиры 2-замещ. 4-метилпиримидинкарбоновых-5 к-т (приведены заместитель, выход в %, т. пл. в °C): NH_2, —, 220—222; *н*-C_4H_9NH, 62, 71—73; CH_3NH, 43, 95—96; C_2H_5NH, 56, 102—104; $C_6H_5CH_2NH$, 36, 105—106; циклогексиламино, 40, 111—112; H_2NNH, 82, 173—174. А. Точилкин

21498. **Синтезы некоторых новых диалкиламиноэтилпроизводных малонилмочевины и их солей. Производные, имеющие заместителей в положениях 5, 5,5′ и 1,5.** **Селлери, Кити** (Sintesi di alcuni nuovi derivati dialchilamminoetilici e trialchiletilammonici quaternari della malonilurea: derivati con sostituenti in posizione 5,5,5′ e 1,5. Selleri R., Chiti W.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 6, 449—461 (итал.; рез. англ.)

Продолжено исследование производных барбитуровой к-ты, действующих на вегетативную нервную систему. Конденсацией дизамещ. малоновых эфиров $(RCH_2CH_2)(R'CH_2CH_2)C(COOC_2H_5)_2$ [**Iа—д**, где **а** $R = R' = N(CH_3)_2$; **б** $R = R' = N(C_2H_5)_2$; **в** $R = N(CH_3)_2$, $R' = N(C_2H_5)_2$; **г** $R = H$, $R' = N(CH_3)_2$; **д** $R = H$, $R' = N(C_2H_5)_2$] с мочевиной в спирт. р-ре C_2H_5ONa при 120—130° получены соответствующие 5,5-дизамещ. барбитуровые к-ты: **IIа**; дихлоргидрат (ДХГ), т. пл. 282—283° (из CH_3OH); дийодметилат (ДЙМ), т. пл. 206—207° (из абс. сп.); дийодэтилат (ДЙЭ), т. пл. 190°; **IIб**, т. пл. 140—142° (из бзл.); ДЙМ, т. пл. 236° (из абс. сп.); ДЙЭ, т. пл. 175° (из сп.); **IIв**; ДХГ, т. пл. 275° (из CH_3OH); **IIг**, т. пл. 166—167° (из сп.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 246° (из сп.); йодметилат (ЙМ), т. пл. 242—243° (из сп.); йодэтилат, т. пл. 230° (из абс. сп.); **IIд**, т. пл. 131° (из сп.); ХГ, т. пл. 260° (из абс. сп.); ЙМ, т. пл. 210° (из C_3H_7OH). Кроме того, конденсацией **IIг** и $ClCH_2CH_2N(CH_3)_2$ в толуоле в присутствии NH_2Na получена 1,5-*бис*-(диметиламиноэтил)-5-этилбарбитуровая к-та, т. пл. 112° (из петр. эф.-сп.); ДЙМ, т. пл. 238° (из абс. сп.). Исходные эфиры (указаны их т. кип. в °C/*мм* и т. пл. в °C их ДЙМ и ДЙЭ): **Iа**, 135—137/6, 245 (из CH_3OH), 202 (из абс. сп.); **Iб**, 156—158/6, 167—168 (из абс. сп.), 175 (из абс. сп.); **Iв**, 155/8, 200, 191; **Iг**, 115—117/1, 161 (из абс. сп.), 117—118 (из абс. сп.) и **Iд**, 145—148/10, 169 (из абс. сп.); синтезированы алкилированием $RCH_2CH_2CNa(COOC_2H_5)_2$ соответствующими $ClCH_2CH_2R'$ в C_6H_6 (кипячение 25 час.); диметил-[т. кип. 106°/5 *мм*; ЙМ, т. пл. 115—116° (из ацетона)] и диэтил-(т. кип. 108—109°/4 *мм*)-аминометилмалоновые эфиры, необходимые в синтезе **Iа, б**, получены аналогично. Д. В.

21499. **О некоторых гетероциклических соединениях с возможными лекарственными свойствами, полученных из циклопентанонкарбоновой-2 кислоты.** **Бильино** (Su alcuni composti eterociclici di possibile interesse farmaceutico ottenuti dall'acido ciclopentanon-2-carbossilico. Biglino G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 2, 72—76 (итал.; рез. англ.)

С целью синтеза в-в, обладающих возможными лекарственными свойствами, проведены р-ции конденсации этилового эфира циклопентанонкарбоновой-2 к-ты (I) с гидразобензолом (II), тиомочевиной (III) и гуанидином (IV). В результате получены соответственно N,N′-дифенилциклопентапиразолон (V), 2-тио-4-окси-6,7-дигидроциклопентапиримидин (VI) и 2-амино-4 -окси-6,7-дигидроциклопента-[d]- пиримидин (VII). К смеси 2,5 *л* C_6H_6, 5 *мл* спирта и 100 *г* Na при 0° медленно добавили 606 *г* диэтилового эфира адипиновой к-ты и кипятили 10—12 час., получен **I**, выход 75%. Смесь 10 *г* **II** и 12 *г* **I** нагревали 2 часа при 130—150°, затем в течение ~1 часа отгоняли воду и спирт при нагревании до 160—175°, выделен **V**, т. пл. 134—135° (из бзл. осаждением петр. эф.). К р-ру 3,5 *г* Na в 65 *мл* абс. спирта последовательно добавили 6 *г* **III**, 12 *г* **I** и 10—15 *мл* спирта, смесь кипятили 6—7 час., получен **VI**, т. пл. 324° (разл.; из сп.). 1 *г* **VI** и 1 *г* $ClCH_2COOH$ в 10 *мл* воды кипятили ~4 час., получен 2,4-диокси-6,7-дигидроциклопента-(d)-пиримидин, т. пл. 320° (разл.; из сп.). Смесь 10 *г* углекислого **IV** и 15 *г* **I** в 30 *мл* абс. спирта кипятили 4—5 час., выделен **VII**, т. пл. 352—353° (разл.; из воды). Кипячением 10 ч. $POCl_3$ с 1 ч. **VII** в течение 50—60 мин. получен 2-амино-4-хлор-6,7-дигидроциклопента-[d]-пиримидин, т. пл. 193—194° (из сп. или воды). Г. Карпов

21500. **Синтезы в ряду хиназолона. VI. Синтез 1,2,3,4-тетрагидро-2-арилхиназолинонов-4.** **Килрое-Смит, Стивен** (Syntheses in the quinazolone series. VI. The synthesis of 1 : 2 : 3 : 4-tetrahydro-2-aryl-4-oxoquinazolines. Kilroe Smith T. A., Stephen Henry), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 38—44 (англ.)

Конденсацией ароматич. альдегидов (АА) с амидом антраниловой к-ты (I, к-та) получены арилиденовые производные *о*-$RCH{=}NC_6H_4CONH_2$ (II), которые легко, обычно при действии 8%-ного NaOH (метод А), изомеризуются в соответствующие 1,2,3,4-тетрагидро-2-арилхиназолиноны-4 *о*-$C_6H_4NHCHRNHCO$ (III). Изомеризация при действии разб. HCl (метод Б) сопровождается частичным гидролизом **II**. В некоторых случаях хорошие результаты дает нагревание **II** в вакууме выше т-ры плавления (метод В), однако **II** (R = *м*- или *п*-$O_2NC_6H_4$) в отличие от орто-изомера при этом окисляются с образованием 2-*м*-нитрофенил-3H- и 2-*п*-нитрофенил-3H-хиназолонов-4. В целях идентификации некоторые **III** окислены $KMnO_4$ в ацетоне в соответствующие 2R-хиназолоны-4 (**IV**). Окисление **III** (R = *о*-$O_2NC_6H_4$) приводит к 2-(*о*-нитрофенил)-3H-хиназолону-4, который при восстановлении переходит в описанный ранее (РЖХим, 1957, 54421) 2-(*о*-аминофенил)-3H-хиназолон-4 *о*-$C_6H_4N{=}C(C_6H_4NH_2\text{-}o)NHCO$ (**V**), что является доказательством строения и новым синтезом **V**. С безводн. HCOOH **V** образует хиназоло-[4,3-b]-хиназолон-8. При конденсации бензальдегида с метиловым эфиром **I** (**Iа**) в присутствии HCl получается смесь *о*-$CH_3OOCC_6H_4NHCH(C_6H_5)NHC_6H_4COOCH_3$-*о* (**VI**) и 3-*о*-метоксикарбонилфенил-**III** (R = C_6H_5) (**VII**). В отсутствие HCl с C_6H_5CHO и *п*-$CH_3C_6H_4CHO$ образуются метиловые эфиры N-(α-оксибензил)-I (**VIII**) и N-(α-окси-4-метилбензил)-I (**IX**), которые при обработке NH_3 дают **III** (R = C_6H_5) и **III** (R = *п*-CH_3-C_6H_5) соответственно. Р-р АА и амида **I** (по 1 молю) в спирте кипятят несколько минут и при охлаждении получают **II** [перечисляются R, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: *о*-HOC_6H_4, 81, 165; *о*-CH_3O-C_6H_4, 77, 159; *м*-HOC_6H_4, 70, 146; *п*-HOC_6H_4, 70, 160; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 61, 158; 2,4-$C_6H_3(OH)_2$, 90, 190;

2,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, 88, 160; 2,4-$C_6H_3(OC_2H_5)_2$ 87, 177; 2,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$ (IIa), 72, 180; 2,4-$C_6H_3(OH)$-(OC_2H_5) (IIб), 66, — (изомеризуется при перекристаллизации в III); 3,4-$C_6H_3(OH)(OCH_3)$ (IIв), 50, 153 (изомеризуется); 3,4-$C_6H_3(OCH_3)(OH)$ (IIг), 81, 187; 3,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$, 98, 187 (изомеризуется); 3,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, 84, 165; 3,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)$, 60, 152; 2,3-$C_6H_3(OH)(OCH_3)$, 81, 168; *о*-$O_2NC_6H_4$ (IIд), 86, 174; *м*-$O_2NC_6H_4$, 95, 199; *п*-$O_2NC_6H_4$, 93, 191; $C_6H_5CH=CH$, 90, 210; 2,3,4-$C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2$, 96, 208. Получены следующие III и IV [перечисляются R, метод, выход III в % и его т. пл. в °С (из сп. или CH_3OH), выход IV в % и его т. пл. в °С]: C_6H_5, —, —, 228, 70, 238 (из CH_3COOH); *п*-$CH_3C_6H_4$, —, —, 230, 73, 241 (из ацетона); *о*-HOC_6H_4, Б, 82, 300, —, —; *м*-HOC_6H_4, А, 100, 209, —, —; *п*-HOC_6H_4 (IIIа), Б, 70, 332, —, —; *о*-$CH_3OC_6H_4$, А, 88, 181, 50, 208 (из сп.); *п*-$CH_3OC_6H_4$, Б (или метилированием IIIа), 62, 195, 98, 247 (из сп.); 2,4-$C_6H_3(OH)$-(OC_2H_5), В, 100, 305, —, —; 2,4-$C_6H_3(OC_2H_5)_2$, А, 94, 149 (этилированием IIа или IIб), 87, 174 (из сп.); 2,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, А, 100, 187, 75, 207 (из CH_3COOH); 2,3-$C_6H_3(OH)(OCH_3)$ (IIIб), кипячение 30 мин. в лед. CH_3COOH, 87, 279, —, —; 3,4-C_6H_3-$(OCH_3)(OH)$ (IIIв), кипячение 30 мин. в лед. CH_3COOH, 92, 224; —, —; 3,4-$C_6H_3(OH)(OCH_3)$ (IIIг), А, 100, 191, —, —; 3,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$ (IIIд), А, 100, 218, —, —; 3,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OCH_3)$, А, 80, 89 (этилированием IIIг или метилированием IIIд), 90, 239 (из ацетона); 3,4-$C_6H_3(OCH_3)_2$, А, 100 (метилированием IIIб, IIIв, IIв, IIг), 226 (из CH_3COOH), 65, 247 (из CH_3COOH); *о*-$O_2NC_6H_4$, А, 96 (получен также при кипячении 1 час 10 *г* IIд в 50 *мл* воды и 25 *мл* спирта и насыщением р-ром $NaHCO_3$), 192, 95, 237 (из сп.); $C_6H_5CH=CH$, А, 58 (или при кипячении 3 *г* коричного альдегида и 3 *г* амида I в спирте в присутствии порошка NaOH), 294, 44, 252 (из сп.); 3,4-метилендиоксифенил (при выдерживании 2 дня 3 *г* пиперональ и 3 *г* Iа в спирте и насыщением NH_3; через 4 недели прибавляют конц. NH_4OH), —, 202, 75, 279 (из CH_3COOH); 2,3,4-$C_6H_2(COOH)(OCH_3)_2$, А, 100 (В, 100), 296, —, —; *м*-$O_2NC_6H_4$, В, —, —, 96, 354 (разл.; из CH_3COOH); *п*-$O_2NC_6H_4$, В, —, —, 90, 365 (разл.; из CH_3COOH). Метилирование и этилирование проводилось в щел. р-ре при 0° с помощью $(CH_3)_2SO_4$ и $(C_2H_5)_2SO_4$. 15,1 *г* Iа и 10,6 *г* C_6H_5CHO в петр. эфире оставляют при $\sim$0° на 3 дня в атмосфере CO_2, выход VIII 75%, т. пл. 77° (из петр. эф.). Аналогично из *п*-$CH_3C_6H_4CHO$ получают IX, выход 65%, т. пл. 79°. VIII и IX насыщают в спирте NH_3 и оставляют при $\sim$0° на 2 недели; выход III ($R = C_6H_5$) 41%, выход III ($R =$ *п*-$CH_3C_6H_4$) 58%. Из 10 *г* Iа, 4 *г* C_6H_5CHO в 50 *мл* спирта + следы HCl (кипячение 40 мин.) получают осадок, который при экстракции ацетоном дает 6,9 *г* нерастворимого VII, т. пл. 278—280°, и 1,7 *г* растворимого VI, т. пл. 188—190°. Кипячением спирт. р-ра I с АА получены следующие *о*-$HOOCC_6H_4$-$N=CHR$ (перечисляются АА, I, R, выход в %, т. пл. в °С): 12,5 *г* 2-окси-4-этоксибензальдегида, 10,3 *г* I, 2,4-$C_6H_3(OH)(OC_2H_5)$, 92, 206 (из сп.); 1,66 *г* 2-этокси-4-оксибензальдегида, 1,37 *г* I, 2,4-$C_6H_3(OC_2H_5)(OH)$, 97, 211 (разл.); 7,6 *г* 2-окси-3-метоксибензальдегида, 6,85 *г* I (кипячение в C_6H_6), 2,3-$C_6H_3(OH)(OCH_3)$, 80, 119 (из сп.). Эти соединения не образуют III при обработке NH_3. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 54424.

Б. Дубинин

21501. **Изучение хиноксалона. О 2-стирилхиноксалоне-3.** Бодфорш (Chinoxalon-Studien. Über 2-Styryl-Chinoxalon-(3). Bodforss Sven), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 103—125 (нем.)

Показано, что продукт р-ции *о*-фенилендиамина (I) и $RC_6H_4CH=CHCOCOOH$ (II, а R = H) содержит кольцо хиноксалона-3 (III) и является 2-стирил-III (IIIа) $R'CH=CHC_6H_5$ (здесь и далее $R' = CONHC_6H_4$-(-*о*)N=C—). Доказательства основаны на данных УФ-спектров и на том, что полученные из IIIа $R'CH_2CH_2C_6H_5$ (IIIб) и $R'CHBrCHBrC_6H_5$ синтезированы встречным путем. Кроме того, продукт конденсации 2-метил-III с *п*-нитробензальдегидом является идентичным *п*-нитро-IIIа, полученному из I и II ($R = NO_2$-*п*). Исходя из I и II (R = Cl или NO_2), синтезированы другие аналоги IIIа. Дибромиды

IX

(ДБ) IIIа и его аналогов с безводн. C_5H_5N образуют соли N-винилпиридиния типа $R'CH=C(C_6H_4R)N^+C_5H_5$-Br^- (IV) (обсуждается механизм р-ции и приводятся доводы в пользу ф-лы IV), которые со щелочами дают псевдооснования (или производные глутакондиальдегида) $R'CH=C(C_6H_4R)NCH=CHCH=$ $=CHCHOH$ (V). V (R = H) (Vа) с гидразином отщепляет C_6H_5N и образует $R'CH_2C(C_6H_5)=NNH_2$ (VI), который, вероятно, является *транс*-соединением и поэтому неспособным к циклизации в ожидаемый 7,8-бензо-4-фенил-2,3-дигидро-2,3-диазохиноксалин (VII). Последний, однако, легко получается из 2-фенацил-III (IIIв) и $N_2H_4 \cdot H_2O$, вследствие того, что промежуточный гидразон имеет *цис*-конфигурацию. Аналогично из $C_6H_5NHNH_2$ получен 2-фенил-VII. Алифатич. амины расщепляют пиридиновое кольцо V с образованием $R'CH=C(C_6H_5)NH_2$ (VIIIа) или $R'CH_2C(C_6H_5)=NH$ (VIIIб). На основании сравнения спектральных кривых (350—500 *мμ*) VIII и IIIв более вероятной является ф-ла VIIIб. При действии H_2SO_4 IIIв ангидризируется в фенилфурохиноксалин (IX, а X = R = H), который в р-рах обладает очень сильной флуоресценцией. Фурановое кольцо IX весьма устойчиво к щелочам и к-там. При слабом нагревании 40 *г* IIа и 20 *г* I в 60 *мл* спирта + 60 *мл* лед. CH_3COOH получают 34 *г* IIIа, т. пл. 253°; бромгидрат, т. разл. 260°, красный порошок, гидролизуется водой и спиртом. IIIа и 1,05 моля Br_2 в CH_3COOH дают ДБ $R'CHBrCHBrC_6H_5$, т. разл. 255° (промывание горячим спиртом). Аналогично получают (перечисляются R у исходного II, заместитель в положении 2 у VIII, т. пл. в °С и т. пл. ДБ в °С): *п*-CH_3O, *п*-метоксистирил (IIIг), 250, 165 (разл.); *о*-O_2N, *о*-нитростирил (при проведении р-ции в спирте выпадает 2-окси-(2-нитростирил)-1,2-дигидро-III, т. пл. 195° (из циклогексанона (X), который нагревают в лед. CH_3COOH (XI) до растворения), 265 (разл.), —; *м*-O_2N, *м*-нитростирил, 262 (разл.; из $HCON(CH_3)_2$), 240 (разл.); *п*-O_2N, *п*-нитростирил, 305, —; *о*-Cl, *о*-хлорстирил, 250 (из XI), —; *п*-Cl, *п*-хлорстирил, 275 (из XI), —. Из 10 *г* IIа и 10 *г* *о*-аминодифениламина (XII) в спирте с 5%-ной XI получают 2-стирил-4-фенил-III, т. пл. 180° (из XI); ДБ, т. разл. 240°. Из бензилпировиноградной к-ты и I в спирте или встряхивании IIIа с амальгамой Na в спирте получают 2-фенилэтил-III, т. пл. 214°. 2-(*о*-нитростирил)-4-фенил-III (из XII и II ($R = NO_2$-*о*) в спирте + XI), т. пл. 203° (из X + сп.). Из 3,4-диаминотолуола и IIа получают 2-стирил-6 (или 7)-метил-III, т. пл. 245—249° (из XI и сп.); ДБ, т. пл. 125° (разл.). Из пировиноградной к-ты и соответствующего хлорбензальдегида с KOH в CH_3OH синтезируют II (R = *о*-Cl), т. пл. 86° (из разб. сп. и сушки над P_2O_5) и II (R = *п*-Cl), моногидрат (из разб. сп.). Из 20 *г* IIIа в горячей XI и 15 *г* $NaNO_2$ получают $R'C(=NOH)C(=NOH)C_6H_5$, т. разл. 229° (из сп. и X).

IIIа и Cl_2 (CCl_4 (и немного XI) дают $R'CHClCHClC_6H_5$, т. пл. 206° (быстрое нагревание; из сп.). Из IIIа в $CHCl_3$ и родана (25% избытка) в CCl_4 получают дироданид IIIа, т. разл. 228° (из X). Из 2-метил-III в XI и 1 моля Br_2 получают дибром-2-метил-III, т. разл. 240°. Р-р 10 *г* Ag_2SO_4 в 30 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *г* ДБ IIIа (80°, 1 час и 20°, 24 часа) дают 3,5 *г* 2-(α-бромстирил)-III, т. пл. 191°. Микроколичество $R'CHClCHClC_6H_5$ при плавлении дает 2-(α-хлорстирил)-III, т. пл. 229°; с конц. NaOH при нагревании переходит в IIIв. 40 *г* сухого ДБ IIIа и 75 *мл* сухого C_5H_5N нагревают до начала бурной р-ции и через 30 мин. отделяют 26 *г* IV (R = H) (IVа), т. пл. 265° (из воды); обладает бактериостатич. действием; с избытком Br_2 в XI образует кристаллы пербромида. При встряхивании IVа с избытком щелочи получают Vа · H_2O, т. раз. 188° (из воды), при высушивании в высоком вакууме при 60° образуют ангидрид $C_{42}H_{32}O_3N_6$. 10 *г* IVа, 40 *г* воды, 2 *г* NaOH и 40 *мл* ацетона слабо нагревают, прибавляют $HClO_4$ и получают $C_{24}H_{24}O_3N_3{+}ClO_4^-$ (кристаллы из XI). При кипячении 30 мин. ДБ в безводн. C_5H_5N получают IV (перечисляется R, т. разл. перхлората в °C): *п*-CH_3O (выделяют спиртом + XI), порошок; *м*-O_2N, 290 (бромид; из воды + NaBr); *п*-O_2N, 300 (выход 10%). Аналогично из соответствующих ДБ получают: перхлорат 2-стирил-4-фенилхиноксалон-3-пиридиния, желтые иглы (из XI); перхлорат 2-стирилхиноксалон-3-β-пиколиния (3 *г* ДБ IIIа, 15 *мл* β-пиколина, 0,3 *г* Ag_2SO_4 и 10 капель XI нагревают при ~ 100°, 5 час.), т. пл. 255°; бромистый 2-стирилхиноксалон-3-изохинолиний (нагревание ДБ IIIа, изохинолина и 2% XI), выход 10%, т. пл. 270° (из воды); перхлорат (дигидрат), желтый осадок; бромистый 2-стирил-6-(или 7)-метилхиноксалон-3-пиридиний, выход 50%, т. пл. 295° (из воды); бромистый 2-(2-хлор)-хиноксалон-3-пиридиний (из ДБ 2-хлор-III и C_5H_5N), выход 50%; перхлорат, т. разл. 254°; хлористый 2-(α-этокси-β-хинолинийстирил)-III (5 *г* дихлорида IIIа в 20 *мл* хинолина кипятят 15 мин., охлаждают, прибавляют 12 *мл* спирта и 12 *мл* XI), т. разл. > 330° (из XI); кислый сульфат (при растворении в конц. H_2SO_4), т. разл. > 300°. 2 *г* Vа в 25 *мл* горячего спирта и 1 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ дают VI, т. пл. 237° (из C_5H_5N + сп.), который с *п*-нитробензальдегидом (в XI-сп.) образует 4-нитробензальгидразон, т. пл. 266°, а с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (в XI при 100°) соединение с т. пл. 214° (из C_5H_5N). Ацетильное производное VI, т. пл. 280° (из XI). При смешении Vа с избытком $(C_2H_5)_2NH$, этилендиамина или моноэтаноламина и после р-ции разбавления спиртом получают VIIIа или VIIIб, выход 100%, т. пл. 271° (из сп.). При кристаллизации из XI дает IIIв. С $(CH_3)_2SO_4$ VIII дает метилсульфометилат, т. разл. ~ 180° (из сп., содержит 1 моль сп.). IIIв (из $C_6H_5COCH_2COCOOH$ (XIII) и I в спирте), выход колич., т. пл. 266° (из XI). Аналогично получают 2-(4-метоксифенацил)-III, т. пл. 249° (из XI). ДБ IIIа с CH_3COOK в абс. спирте с очень плохим выходом дает хиноксалонилбензилкетон, т. пл. 218° (из XI). Из XIII и XII в спирте получают 2-фенацил-4-фенил-III, т. пл. 205° (из XI). 15 *г* IIIв, 15 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 25 *мл* XI в 200 *мл* спирта кипятят 12 час. и водой осаждают VII, т. пл. 315° (из XI); продукт присоединения $(CH_3)_2SO_4$, т. пл. ~ 300° (из сп.). Фенилгидразон IIIв (получен в спирте, кипячение 2 дня и осаждение разб. XI), т. пл. 220°; в кипящей XI переходит в 2-фенил-VII, т. пл. 237° (из сп.). IXа получен несколькими методами, но лучше всего из IIIв в конц. H_2SO_4 (70°, несколько часов) и при нагревании до растворения 3 *г* ДБ IIIа и 4 *мл* сухого $(C_2H_5)_3N$ в 15 *мл* сухого $C_6H_5NO_2$, т. пл. 196° (из XI); с Br_2 в XI дает IX (X = Br, R = H), т. пл. 175°. 2 *г* 2-(4-метилфенацил)-III (из *п*-метил-XIII и I) в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 капель конц. H_2SO_4 (кипячение 1 час) дают IX (X = H, R = CH_3), т. пл. 222° [из $(CH_3CO)_2O$]. Аналогично получают IX (X = H, R = CH_3O), т. пл. 210° (из XI).

Б. Дубинин

21502. **Производные пиперазина. XXIX. Соли N-фенилпиперазина для использования в идентификации органических кислот.** Поллард, Гидвани (Derivatives of piperazine. XXIX. Salts of N-phenylpiperazine for utilization in identification of organic acids. Pollard C. B., Gidwani Narain S.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 992—993 (англ.)

Описывается метод получения 23 новых солей N-фенилпиперазина (I) с органич. к-тами. Соли незамещ. жидких моноосновных к-т получают смешением эквимолярных кол-в I и к-ты. Для двухосновных к-т применяют 2 моля I. Р-цию с твердыми к-тами проводят в ацетоне. Перечисляются к-та, выход соли в %, т. пл. в °C (исправлены из ацетона или промывание горячим ацетоном): *п*-анисовая, 91, 158,3—159,3; циклогексанмасляная, 92, 87,7—88,6; циклогексануксусная, 93, 79,4—80,9; циклогексанкапроновая, 91, 91,6—93,4; циклогексанвалериановая, 90, 67,8—68,9; циклогексанпропионовая, 96, 85,2—87,2; CH_3COOH, 91, 82,0—83,0; энантовая, 40, 56,1—57,5; капроновая, 35,5, 65,2—67,3; лауриновая, 89, 60,6—61,5; левулиновая, 65,5, 82,8—84,2; HCOOH, 75,5, 112,6—113,6; изовалериановая, 70, 78,9—80,4; каприловая, 40, 58,4—60,6; валериановая, 85,5, 50,5—52,5; феноксиуксусная, 97,7, 117,9—119,0; пропионовая, 33, 58,9—59,8; салициловая, 96, 184,8—185,8; ундециловая, 50, 50,5—52,5; малоновая, 93,5, 111,8—113,8; щавелевая, 95, 226,7—227,2; изофталевая, 97, 184,4—185,8; фталевая, 98, 188,3—189,9. Неудовлетворительные анализы получены для продуктов р-ции I с масляной, йодуксусной, α-бромпропионовой, α-броммасляной, янтарной, винной и 4-нитрофталевой к-тами. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1956, 58091. Б. Дубинин

21503. **Синтезы с солями дипиридиния — новый путь образования феназинов.** Вестфаль, Янн (Synthesen mit *Bis*-pyridiniumsalzen — ein neuer Weg in die Phenazinreihe. Westphal Otto, Jann Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1-3, 8-15 (нем.)

Транс-$C_5H_5N^+ - CH_2CH{=}CHCH_2N^+C_5H_5 \cdot 2Cl^-$ (I), полученный из 1,4-дихлорбутена (II) и пиридина (III), содержит две активные метиленовые группы, которые могут вступать в р-ции двойной конденсации. Так, I с *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$ (IV) и пиперидином образует динитрон $RN(\to O){=}CHCH{=}CHCH{=}N(\to O)R$ (V), а с IV и NaCN образует $RN{=}C(CN)CH{=}CHC(CN){=}NR$ (VI), где в V и VI R = *п*-$C_6H_4N(CH_3)_2$. Аналогично из 2,3-дибромметилхиноксалина (VII) с III получен хиноксалин-2,3-ди-(метиленпиридинийбромид) (VIII), который с IV и NaCN образует ди-(цsecuritiesанил)-хиноксалиндиальдегида-2,3 (IX). При конденсации VIII с диацетилом в присутствии дибутиламина с замыканием цикла получен бромистый 1-амино-2,3-диметилфеназин-4-N-пиридиний (X) и, таким образом, осуществлен переход из хиноксалинового ряда в феназиновый ряд. X через расщепление по методу Кронке — Фогта (РЖХим, 1955, 28951) превращен в 1,4-диамино-2,3-диметилфеназин (XI). К 18 *г* II в 50 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ и 40 *мл* III через 3 дня прибавляют 50 *мл* ацетона, получают I, выход 76%, т. пл. 209—210°. К 2,83 *г* I в 16 *мл* 50%-ного спирта прибавляют при ~0° р-р 3,3 *г* IV в 35 *мл* спирта и 4,2 *мл* пиперидина и получают V, выход 87%, т. пл. 238° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). Из 1,5 *г* I в 10 *мл* 50%-ного спирта, 1 *г* IV в 20 *мл* спирта и 0,5 *г* NaCN в 5 *мл* воды при ~ 20° получают VI, выход 44%, т. пл. 330° (разл.). Из 10,7 *г* дибромдиацетила в 40 *мл* спирта и 6,0 *г* *о*-фенилендиамина в 60 *мл* спирта при ~ 0° получают VII, выход 85%, т. пл. 150—151° (из ацетона-сп., 7 : 1). К горячему р-ру 10 *г* VII в 50 *мл* ацетона и 40 *мл* спирта и 12 *мл* абс. III при добавлении эфира получают VIII, выход 80%, т. пл. 204—205°

(из абс. сп.); дигидрат, т. пл. 264—265° (из водн. сп.). К 5 *г* VIII в 30 *мл* 50%-ного спирта прибавляют при 10° 3,8 *г* IV в 45 *мл* спирта и при ~ 0° быстро 2,2 *г* NaCN в 8 *мл* воды, получают IX, выход 78%, т. пл. 266° (из III). Из 1 *г* VIII и 0,7 *г* диацетила в 10 *мл* спирта и 0,9 *мл* дибутиламина (0°, 2 часа) получают 570 *мг* дигидрата X, т. пл. 304—305° (из воды). 400 *мг* X в 2,5 *мл* пиперидина кипятят 4 часа и через 12 час. отделяют XI, выход 80%, т. пл. 215° (разл.; возгонка при 180°/2,10^{-3} *мм*). Из XI и $(CH_3CO)_2O$ в III (кипячение 5 мин.) получают 1,4-диацетил-XI, выход колич., т. пл. 333—334° (возгонка). Аналогично из X (упаривают в вакууме досуха, прибавляют 2,5 *мл* пиперидина, кипятят 4 часа, упаривают, возгоняют при 240°) получают 1-ацетил-XI, выход 89%, т. пл. 253—254°. Приведены $\lambda_{макс}$ (в *мμ*) X, XI и его производных.

М. Линькова

21504. **Получение и свойства замещенных бензо-[c]-пиразоло-[1,2-a]-пиразолдионов-1,9 (бензо-*бис*-пиразолоны Михаэля). Вейбель, Лиллелунн** (The preparation and properties of substituted benzol[c]pyrazolo[1 : 2-a]pyrazol-1 : 9-diones (Michaelis' benzo-*bis*-pyrazolones). Veibel Stig, Lillelund Hanne), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 201—213 (англ.)

При конденсации β-кетоэфиров с β-ацетил-(2-карбоксифенил)-гидразином (I) с помощью PCl_3 получают замещ. бензо-[c]-пиразоло-[1,2-a]-пиразолдионы-1,9 (II), которые превращаются: а) в водн. р-ре NaOH в замещ. 1-(*o*-карбоксифенил)-пиразолоны-3 (III); б) в спирт. р-ре NaOH в замещ. 1-(*o*-алкоксикарбонилфенил)-пиразолоны-3; в) в метанольном р-ре пиперидина в смесь 1-(*o*-метоксикарбонилфенил)-пиразолона-3 и соответствующего пиперидида. Приведены кривые титрования к-т в спирт. р-ре NaOH и оснований (в лед. CH_3COOH) $HClO_4$, а также кривые УФ-спектров. *o*-Карбоксифенилгидразин (IV) с 8—10 ч. лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, выделяют I, выход 68%, при определении т-ры плавления переходит в бензопиразолон-3, т. пл. 244°; если к реакционной смеси прибавить 10% $(CH_3CO)_2O$, то выход I уменьшается, образуется еще β,β-диацетильное производное IV, выход 20—30%, т. пл. 200°. К 0,1 моля I и 0,2 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ прибавляют по каплям 0,2 моля PCl_3, через 2 часа (~ 20°) нагревают при ~ 100° и выделяют 3-метил-II (IIa), выход 60—70%, т. пл. 268—270° (из лед. CH_3COOH или сп.). Аналогично из 0,1 моля I и 0,15 моля $CH_3COCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ получают 2-этил-3-метил-II (IIб), выход 25—28%, т. пл. 185°; из 0,05 моля I и 0,075 моля $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ получают 3-фенил-II (IIв), выход 30—35%, т. пл. 197—300° (?) (из сп.), побочно образуется 1-ацетилбензопиразолон-3, т. пл. 214—215°, вероятно, из примешанного к I α-I. IIa—в в воде обрабатывают 2 *экв* NaOH, получают соответствующие ди-Na-соли III, из которых при подкислении 2 *экв* HCl получают 5-метил-III (IIIa), т. пл. 232—234°; 4-этил-5-метил-III (IIIб), т. пл. 215°; 5-фенил-III (IIIв), т. пл. 273—275°. К р-ру 0,01 моля IIa—в в 200—300 *мл* CH_3OH или спирта прибавляют (0,5—1 час) 100 *мл* 0,1 н. NaOH, фильтруют, р-р подкисляют 0,01 моля HCl, выделяют эфиры III, выход 70—80% (перечисляются эфиры III, т. пл. °C): метиловый IIIa, 163—164; этиловый IIIa, 160—161; метиловый IIIб, 168—169; этиловый IIIб, 150—151; метиловый IIIв, 135—136; этиловый IIIв, 129—130. 0,1 ммоля эфира III в 50 *мл* лед. CH_3COOH титруют 0,1 н. $HClO_4$ в лед. CH_3COOH. Пиперидид титруется $HClO_4$ как одноосновная кислота.

Ю. Розанова

21505. **Синтез и изомеризация замещенных 5-аминотриазолов-1,2,3. Либер, Чао, Рао** (Synthesis and isomerization of substituted 5-amino-1,2,3-triazoles. Lieber Eugène, Chao Tai Siang, Rao C. N. Ramachandra), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 654—662 (англ.)

Конденсацией алкил- и арилазидов с $CH_2(COOC_2H_5)_2$, $NCCH_2COOC_2H_5$ и $C_6H_5CH_2CN$ (I) в присутствии оснований синтезирован ряд 1,4-дизамещ. и 1-замещ. 4-фенил-5-аминотриазолов-1,2,3 (II). Предложена схема механизма р-ции: I + $(CH_3O^-) \rightarrow C_6H_5CH^-CN + ArN-N{=}N^+ \rightarrow ArN^-N{=}N^*CH(C_6H_5)C^{+\delta}{\equiv}N \rightarrow$ II. Необратимой изомеризацией II кипячением в пиридиновых основаниях получен ряд 4-фенил-5-ариламинотриазолов-1,2,3 (III). Влияние заместителей в положении 1 на скорость такой изомеризации аналогично найденной зависимости в ряду 1-замещ. 5-аминотетразолов (ср. РЖХим, 1957, 30473). В расплаве при 184—185° между II и III устанавливается равновесие. Существует линейная зависимость между lg *K* (где *K* — отношение III : II при равновесии) и σ — константой Хамметта для замещающих групп. Смесь 1 моля ArN_3, 1,1 моля I и р-ра CH_3ONa в спирте или CH_3OH (прибавление по каплям) выдерживают ~ 12 час. при ~0° (если II не выпадает, то нагревают несколько часов), получают III (указаны Ar, время нагревания в часах, т-ра в °C, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 5—12, ~ 20°, 99, 169—170 (из сп.); 4-$CH_3C_6H_4$ (IV), 45—65°, 92, 175—176 (из CH_3OH); 3-$CH_3C_6H_4$, 45—65°, 90, 143—144 (из этилацетата); 2-$CH_3C_6H_4$, 30, 65—75, 59, 116—117 (из бзл.); 4-ClC_6H_4, 5—12, ~ 20°, 99, 187—188 (из бзл.); 3-ClC_6H_4, 5—12, ~ 20°, 99, 152 (из CH_3OH); 2-ClC_6H_4, —, —, 95, 116—117 (из толуола); 4-$O_2NC_6H_4$, 5—12, ~ 20° (и несколько часов при кипении), 82, 182—183 (из этилацетата); 3-$O_2NC_6H_4$, 5—12, ~ 20°, 51, 171—172 (из этилацетата); 4-$CH_3OC_6H_4$, 10, 45—55°, 82, 163—164 (из этилацетата); 4-BrC_6H_4, —, 45—65°, 71, 188—189 (из бзл.); 2-$C_{10}H_7$, 5—12, ~ 20°, 89, 184—185 (из этилацетата); $C_6H_5CH_2$, 90, 60—65°, 59, 157—158 (из бзл.). К 0,1 моля 2-$O_2NC_6H_4N_3$ и 0,1 моля I в 100 *мл* эфира прибавляют при 0° по каплям за 2 часа 0,1 моля CH_3ONa в 50 *мл* CH_3OH, выдерживают ~ 12 час. при 0—20° и 6 час. при ~ 20° и выделяют 7,8 *г* 4′-фенил-(1′,5′-3,4)-1′,2′,3′-триазоло-5,6-бенз-1,2,4 - триазиноксид-1 (?), т. пл. 218—219° (разл.; из этилацетата). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,22 моля Na и 100 *мл* спирта) при 0—20° прибавляют 0,22 моля I и 0,194 моля $C_2H_5N_3$, постепенно нагревают до 60° и выдерживают (60°, 70 час.), охлаждают до —17°, получают 14,8 *г* 1-этил-4-фенил-4-(1′-имино-2′-фенил)-этил-5-имино-1,2,3-триазола (или 1-этил-4-фенил-5′-бензил-(3′,4′-4,5)-пиразоло - 1,2,3-триазола) (V), т. пл. 151—152° (из бзл.); из маточного р-ра выделяют 16,1 *г* II (1-C_2H_5), т. пл. 111—112° (из бзл.). Аналогично из *н*-$C_6H_{13}N_3$ и I получают 1-*н*-гексильный гомолог V, т. пл. 196—197° (из толуола). 0,02 моля IV в 20 *мл* C_5H_5N кипятят 48 час., выливают в 500 *мл* ледяной воды, получают III, выход 100%, т. пл. 158—159° (из бзл.). Аналогично получают из II следующие III (указаны Ar, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 92, 167—168 (из водн. сп.); 3-$CH_3C_6H_4$, 90, 168—169 (из бзл.); 2-$CH_3C_6H_4$, 98, 98—99 (из толуола); 4-ClC_6H_4, 80, 158—159 (из водн. сп.); 3-ClC_6H_4, 96, 166—167 (из бзл.); 2-ClC_6H_4, 93, 134—135 (из толуола); 4-$O_2NC_6H_4$, 83, 164—165 (из эф.); 3-$O_2NC_6H_4$, 100 (12 час. кипячения), 136—137 (из эф.-гексана); 4-$CH_3OC_6H_4$, 100 (в 4-$CH_3C_5H_4N$ при 141—142°), 134—135 (из толуола); 4-BrC_6H_4, 90, 174—175 (из сп.); 2-$C_{10}H_7$, 89, 214—215 (из водн. сп.); $C_6H_5CH_2$, — (в 4-$CH_3C_5H_4N$, 108 час. при 131—132°, изомеризация не закончилась), 121-122. А. Т.

21506. **Меламин. Карьер** (Melamine. Carrière G.), Chem. en pharmac. techn., 1957, 12, № 24, 347—351 (гол.)

Обзор по синтезу, свойствам и применению меламина и его производных. Библ. 13 назв. В. Яшунский

21507. **Разнообразные кольцевые системы уротропина. Карьер** (Het urotropine-ringsysteem. Carrière

(...ge G.), Chem. en pharmac. techn., 1957, 13, № 1, 3—5 (гол.)

Обзор. Библ. 19 назв. Ю. Розанова

21508. **О тиазолах. Часть XXXIII. Тиазолил-2-гидразоны и тиосемикарбазоны *n*-бензохинона. Бейер, Пиль, Либенов. Часть XXXIV. О дегидрировании тиазолил-2-гидразинов. Бейер, Берг, Беренс** (Über Thiazole, XXXIII. Thiazolyl-(2)-hydrazone und Thiosemicarbazone des *p*-Benzochinons. Beyer Hans, Liebenow Walter, Pyl Theodor. XXXIV. Über die Dehydrierung von Thiazolyl-(2)-Hydrazinen. Beyer Hans, Berg Gerhard, Behrens Dieter), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1738—1744; 2080—2087 (нем.)

XXXIII. Конденсация *n*-бензохинона (I) с $H_2NNHC(SC_2H_5)=NH \cdot HBr$ (II) в разб. CH_3COOH приводит к $R=NNHCOSC_2H_5$ (III, здесь и в других ф-лах R = =CH=CHCOCH=CHC=), а в лед. CH_3COOH к $R=NNHC(SC_2H_5)=NH \cdot HBr$ (**IV**). При действии H_2S IV переходит в *n*-$HOC_6H_4NHNHCSNH_2$ (**V**), который дегидрируют в $R=NNHCSNH_2$ (**VI**). Как **V**, так и **VI** образуют с α-галоидкетосоединениями монотиазолил-2-гидразоны I общей ф-лы $R=NNHC=NCR'=CR''S$ (VII **а** $R' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$; **б** $R' = CH_3$, $R'' = H$; в $R' = C_6H_5$, $R'' = H$; **г** $R' = R'' = C_6H_5$). **VIIa** получен также непосредственно конденсацией I с весьма устойчивым 4-метил-5-карбэтокситиазолил-2-гидразином (VIII); остальные **VII** этим путем недоступны. Синтезированы также бис-гидразоны I: семикарбазон-тиосемикарбазон I и гуанилгидразон-(4-метил-5-карбэтокситиазолил-2)-гидразон I (IX). Из данных УФ-спектров не удалось получить отчетливого заключения о существовании таутомерной *n*-оксифенилазоформы Ia—г. 18 *г* тиосемикарбазида (X) и 32 *г* C_2H_5Br в 300 *мл* CH_3OH (или спирта) кипятят 2 часа, отгоняют ~ 150 *мл* р-рителя и эфиром осаждают II, выход 85%, т. пл. 120°. В р-р 1 *г* I в 10 *мл* CH_3COOH медленно приливают теплый р-р 2 *г* II в 20 *мл* лед. CH_3COOH и через 30 мин. отделяют **IV**, выход 73%, т. пл. 162°; в разб. CH_3COOH образуется **III**, выход 60%, т. пл. 142° (из разб. сп.), который также получают при нагревании **IV** в воде, выход 80%. Смешивают горячие р-ры 2,1 *г* III и 1 *г* X (каждый в 25 *мл* лед. CH_3COOH) и получают тиосемикарбазон III, выход 50%, т. пл. 202°. В р-р 5,8 *г* **IV** в 35 *мл* C_5H_5N и 7 *мл* $(C_2H_5)_3N$ пропускают 4 часа слабый ток H_2S и водой осаждают V, выход 47%, т. пл. 212—214° (разл.; из разб. CH_3OH). Р-р 1,8 *г* **V** в 100 *мл* воды и 40 *мл* CH_3OH при 70° смешивают порциями с р-ром 1 *г* I в 30 *мл* воды, из фильтрата при стоянии выпадает **VI**, выход 78%, т. пл. 148° (из разб. сп.); семикарбазон **VI**, выход 60%, т. пл. 214—215° [из $HCON(CH_3)_2$-вода], который получают также из 1,6 *г* $R=NNHCONH_2$ и 1,3 *г* хлоргидрата тиосемикарбазида в разб. спирте. I и хлоргидрат **VIII** (по 0,01 моля) в 25 *мл* воды при 0° дают **VIIa**, выход 31%, т. пл. 251° (из лед. CH_3COOH), который получают также из 0,9 *г* **VI** и 1 *г* α-хлорацетоуксусного эфира (**XI**) в 30 *мл* спирта (60°, 30 мин.) с выходом 34% или из 1,8 *г* **V** и 2 *г* **XI** в 55 *мл* кипящего спирта с выходом 42%. К кипящему р-ру 0,01 моля **V** в 30 *мл* спирта по каплям прибавляют 0,013 моля $ClCH_2COCH_3$ в 10 *мл* спирта, через 45 мин. фильтрат охлаждают, разбавляют двойным объемом воды и отделяют **VIIб**, выход 40%, т. пл. 220° (из разб. сп.). Аналогично из 1,8 *г* **V** и 1,6 *г* ω-хлорацетофенона получают **VIIв**, выход 25%, т. пл. 219° (разл.; из разб. сп.), а из 1,8 *г* **V** и 2,3 *г* дезилхлорида — **VIIг**, выход 36%, т. пл. 235° (из разб. сп.). К горячему р-ру [illegible] *г* нитрата моногуанилгидразона I в 100 *мл* воды прибавляют 2,4 *г* хлоргидрата **VIII** и 1 *мл* конц. HNO_3 и при стоянии получают нитрат **IX**, выход 50%, т. пл. 239° (из сп.); основание **IX** (из спирт. р-ра осаждением NH_3), т. пл. 176°, получают также из 2,7 *г* гуанилгидразона **VI** и 1,7 *г* **XI** в 80 *мл* 50%-ного CH_3OH (кипячение до образования р-ра и прибавление к фильтрату 5 *мл* конц. NH_4OH), выход 70%.

XXXIV. Тиазолил-2-гидразины $SCR''=CR'N=CNHNH_2$ (**XII**, здесь и далее **а** $R' = CH_3$, $R'' = H$; **б** $R' = H$, $R'' = CH_3$; **в** $R' = R'' = CH_3$; **г** $R' = CH_3$, $R'' = COOC_2H_5$; **д** $R' = C_6H_5$, $R'' = COOC_2H_5$; **е** $R' = C_6H_5$, $R'' = H$; **ж** $R' = R'' = C_6H_5$) при обработке HgO в нейтр. или быстрее в щел. среде переходят с выделением N_2 в тиазолы $SCR''=CR'N=CH$ (**XIIIа—ж**). В последнем случае под влиянием иона OH сначала отщепляется протон из NH_2NH-группы. Действие H_2O_2 на р-р **XII** в 2 н. HCl зависит от заместителей в положении 4 и 5. Так **XIIа—в** дают только **XIIIа—в** соответственно, в то время как из **XIIг—ж** наряду с ожидаемыми **XIIIг—ж** образуются описанные ранее битиазолилы-2,2' $SCR''=CR'N=C—C=NCR'=CR''S$ (**XIVг—ж**) и азотиазолы-2,2' $SCR''=CR'N=CN=NC=NCR'=CR''S$ (**XVг—ж**). Выделение продуктов проводилось хроматографией бензольного р-ра на Al_2O_3. Для р-ции дегидрирования **XII** действием H_2O_2 принимается радикальный механизм (приводятся схемы). К р-ру 26 *г* 1-ацетил-X в 200 *мл* кипящего спирта по каплям прибавляют 45 *г* α-хлорбензоилуксусного эфира, нагревают 30 мин. и при 0° отделяют N'-ацетил-**XIIд**, выход 38%, т. пл. 265° (из сп.), 3 *г* которого при кипячении (1 час) в 50 *мл* спирта + 2 *мл* конц. HCl (осадок растворяют в спирте и обрабатывают насыщ. р-ром CH_3COONa) дают **XIIд**, выход 57,6%, т. пл. 180° (из сп.); при нагревании 1 час с $(CH_3CO)_2O$ переходит в триацетильное производное, т. пл. 134° (из сп.). К 8 *г* хлоргидрата **XIIа** в 150 *мл* воды прибавляют 16,2 *г* свежеосажденной HgO, встряхивают 24 часа, подщелачивают и с паром отгоняют **XIIIа**, выход 75%, т. кип. 133° (получение **XIIIб,в** из **XIб,в** см. РЖХим, 1955, 55155). Из 11,8 *г* хлоргидрата **XIIг** в 500 *мл* спирта и 16,2 *г* HgO (48 час.) выделяют **XIIIг**, выход 61%, т. пл. 27°. К холодному р-ру 3 *г* хлоргидрата **XIIд** в 150 *мл* спирта прибавляют 4 *г* HgO и 50 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, через 12 час. из фильтрата упаривают спирт и эфиром выделяют **XIIIд**, выход 78%, т. пл. 90°. Из 1,9 *г* **XIIе** в 50 *мл* спирта и 3 *г* HgO получают **XIIIе**, выход 80%, т. пл. 52°. Аналогично получают **XIIIж**, выход 46%, т. пл. 57° (из эф.). К р-ру 0,1 моля хлоргидрата **XIIа** в 100 *мл* 2 н. HCl при 60° по каплям прибавляют 50 *мл* 30%-ной H_2O_2, через 2 часа подщелачивают и эфиром выделяют **XIIIа**, выход 43%. Аналогично получают **XIIIб**, выход 35%, и **XIIIв**, выход 34,9%. Из хлоргидрата **XIIг** получают красный осадок, из которого выделяют **XIVг**, выход 38,4%, и **XVг**, выход 7,8%, и из фильтрата — **XIIIг**, выход 23%. К 0,1 моля **XIIд** в 1 *л* 2 н. HCl прибавляют по каплям при 60° 50 *мл* 30%-ной H_2O_2, через 2 часа осадок отделяют, настаивают с водой, осадок сушат в вакууме и кипятят со спиртом; не растворяется **XIVд**, выход 22,9%, т. пл. 217—218° (из бзл.). Из спирт. р-ра выделяют **XVд**, выход 34,3%, и **XIIIд**, выход 26,3%. Строение **XIVд** доказано встречным синтезом из $(CSNH_2)_2$ и α-хлорбензоилуксусного эфира (кипячение в спирте 3 часа), выход 10,8%. Аналогично **XIIIа** из **XIIе** получают **XIVе**, выход 5%; **XVе**, выход 0,03%, и **XIIIе** (упаривают, подщелачивают твердым $NaHCO_3$ и отгоняют с паром), выход 27%, масло. К смеси 250 *мл* 2 н. HCl и 60*мл* 30%-ной H_2O_2 при 60° порциями прибавляют 26,7 *г* измельченного **XIIг** и выделяют из фильтрата

XIIIж, выход 8,8%, т. пл. 57°, и из осадка — **XIVж**, выход 17%, и **XVж**, выход 33,3%. Часть XXXII см. РЖХим, 1957, 60613. Б. Дубинин

21509. **О некоторых арилкетобензо-*м*-тиазинах. Конти, Леандри** (Su alcune aril-cheto-benzo-*m*-tiazine. Conti L., Leandri G.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, **15**, № 2, 37—39 (итал.)

Взаимодействием тиосалициловой к-ты (I) с ароматич. или гетероциклич. нитрилами в присутствии HCl синтезированы биологически интересные 2-арил-4-кето-5,6-бензо-1,3-тиазины (**IIа—м**; где **а** Ar = C_6H_5, **б** Ar = *м*-$NO_2C_6H_4$, **в** Ar = *п*-$NO_2C_6H_4$, **г** Ar = *м*-$CH_3C_6H_4$, **д** Ar = *п*-$CH_3C_6H_4$, **е** Ar = *м*-ClC_6H_4, **ж** Ar = *п*-ClC_6H_4, **з** Ar = *п*-$CH_3SO_2C_6H_4$, **и** Ar = $C_6H_5CH_2$, **к** Ar = α-пиридил, **л** Ar = β-пиридил, **м** Ar = γ-пиридил). Алифатич. нитрилы и *о*-RC_6H_4CN не реагируют в аналогичных условиях. Равномолекулярный р-р **I** и ArCN в диоксане (**III**) насыщают при 0° HCl, оставляют на 12 час. при 0°, нагревают до 20° и выделяют с 50—80%-ными выходами (указаны в-во и т. пл. в °С): **IIа**, 125 (из сп.); **IIб**, 212 (из сп.-III); **IIв**, 230 (из сп.-III); **IIг**, 136 (из сп.); **IIд**, 168 (из сп.); **IIе**, 178 (из сп.); **IIж**, 166 (из сп.); **IIз**, 234 (из III); **IIи**, 155 (из III); **IIк**, 177 (из сп.); **IIл**, 158 (из сп.); **IIм**, 172 (из сп.). Д. В.

21510. **Побочные продукты реакции Вильгеродта с α- и γ-пиколином. Миллер, Оливер, Данн, Гейтс** (By-products of the Willgerodt reaction applied to α- and γ-picoline. Miller P. E., Oliver G. L., Dann J. R., Gates J. W., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 664—666 (англ.)

При получении 2-(пиридил-4)-бензотиазола (I) из γ-пиколина (II), анилина (III) и S в описанных условиях (РЖХим, 1955, 7378), но при 180—220°, наряду с I выделен N,N′-дифениламидин изоникотиновой к-ты (IV, к-та V) (см. также РЖХим, 1955, 23770). Аналогично из α-пиколина (VI), III и S при 180—220° получены 2-(пиридил-2)-бензотиазол (VII) и N,N′-дифениламидин пиколиновой к-ты (VIII, к-та IX) 3 *г-атома* S, 1 моль II и 1,5 моля III нагревают 24 часа с постепенным подъемом т-ры от 180° до 220°. Реакционную смесь разгоняют, фракцию 198—220°/7 *мм* кристаллизуют из абс. спирта и выделившиеся кристаллы извлекают в аппарате Сокслета лигроином. Нерастворимая в лигроине часть представляет собой IV, выход 24—30 *г*, т. пл. 194—196° (из абс. сп.). Из лигроинового р-ра выделяют I, выход 28—36 *г*, т. пл. 133—134° (из абс. сп.). Для доказательства строения I синтезирован встречным путем: в р-р 0,02 моля *о*-$NH_2C_6H_4SH$ в 30 *мл* абс. спирта пропускают 0,73 *г* HCl (газа) и к теплому р-ру прибавляют 2,14 *г* пиридинальдегида-4. После окончания энергичной р-ции из охлажд. р-ра выделяется хлоргидрат 2-(пиридил-4)-бензотиазолина, выход 4,2 *г*, т. пл. 192° (из сп.). 0,004 моля бензотиазолина нагревают 15 мин. в водн. р-ре с 0,008 моля $FeCl_3$ и отфильтровывают I. Для доказательства строения IV 0,1 моля V нагревают с 0,33 моля $SOCl_2$, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, к охлажд. остатку прибавляют 0,1 моля III в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час, осадок отфильтровывают, растворяют в холодной воде, фильтруют и приливают 5%-ный р-р NaOH до pH 7, получают анилид V, выход 57,5%, т. пл. 170—172° (после промывки водой). 0,0288 моля неочищ. хлоргидрата анилида V нагревают с 50 *мл* безводн. C_6H_6 до 50°, постепенно прибавляют 20 *г* PCl_5, нагревают за 1 час до 140° и после отгонки всего р-рителя приливают 0,1 моля III в 100 *мл* C_6H_6, нагревают 45 мин. и прибавляют еще 10 *мл* III. Затем фильтруют, осадок растворяют в 10%-ной HCl и прибавляют 5%-ный р-р NaOH до pH 4, выход IV 10,4%. 3 *г-атома* S, 1 моль VI и 1,5 моля III нагревают 16 час., постепенно поднимая т-ру от 180 до 220°, отгоняют избыток VI и III в вакууме, остаток растворяют в 1,5 *л* спирта, охлаждают, фильтруют и упаривают до 600 *мл*. Из охлажд. р-ра выделяется 15 *г* VII, т. пл. 133—135° (из сп.). После отделения VII фильтрат разгоняют и получают фракции 140—170°/1 *мм*, 170—176°/1 *мм*. Из первой фракции после растворения в спирте выделены 45 *г* VII и 42 *г* анилида тиопиколиновой к-ты (X), т. пл. 51—53° (из сп.), из 2-й фракции выделен X, из 3-й — VIII, т. пл. 93—95° (из абс. сп. и лигроина). Для доказательства строения VII из 2-пиридинальдегида синтезирован 2-(пиридил-2)-бензотиазолин, хлоргидрат, т. пл. 166—168° (разл.), и окислен в VII аналогично указанному выше при доказательстве строения I. Для доказательства строения VIII синтезирован встречным путем из анилида IX аналогично указанному выше для IV. Г. Браз

21511. **Получение некоторых литийорганических соединений в тетрагидрофуране и их устойчивость. Гилман, Гай** (Preparation and stability of some organolithium compounds in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Gaj Bernard J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1165—1168 (англ.)

Синтезированы RLi (**Iа—в**) (здесь и далее **а** R = = CH_3, **б** R = C_4H_9, **в** R = C_6H_5) р-цией RCl (**IIа—б**) или RBr (**IIIб—б**) с Li в тетрагидрофуране (**IV**). Приводятся исходное в-во, т-ра р-ции в °С, выход **I** в %: **IIIв**, —35, 77; —40, 81; —50, 82; —60, 92; **IIб**, —30, 75; —25, 77; **IIIб**, —60, 56; **IIа**, —10, 70. Получить **Iа** действием CH_3J на Li в **IV** при 0° до —30° не удалось. Приводятся данные по устойчивости **I** — время в часах, т-ра в °С, выход в %: **Iа**, 0—3, 66,6; 2,5, 0—3, 59,5; 2, 25, 43,7; 12, 25, 37,0; 13, 65, 13,8; то же для **Iб**: 12, —30, 95; 10, 10, 20; 2, 27, 0; 22,5, 0, 60; 15, 0, 19; 9,5, 0, 0. То же для **Iв**: 7, 65, 1; 10, 25, 67; 2, 65, 18. Порядок устойчивости: **Iа** > **Iв** > **Iб**. 0,1 моля **IIIв** в 75 *мл* **IV** добавлен за 2 часа при —60° к 0,5 *г-атома* Li в 25 *мл* **IV**, перемешивают 3 часа, через 12 час. (—60°) выход **Iв** 97,5%, при карбоксилировании образуется C_6H_5COOH с выходом 91%. 0,7 моля **IIб** в 300 *мл* **IV** добавлены за 1,7 часа при —25° к 2 *г-атомам* Li в 300 *мл* **IV**, перемешивают 1 час, выход **Iб** 74%. При замене Cl на Br в **IIб** выход **Iб** 56%. К суспензии 1,33 *г-атома* Li в 300 *мл* **IV** при —10° добавлено за 45 мин. 0,545 моля жидкого **IIа** в 50 *мл* **III**, перемешивают 30 мин., выход **Iа** 64%. Р-цией **Iа** с $(C_6H_5)_3SiCl$ получен $(C_6H_5)_3SiCH_3$. При пропускании газообразного **IIа** в суспензию 0,08 *г-атома* Li в 50 *мл* **IV** при —10° выход **Iа** 23%. С. Иоффе

21512. **Прямой синтез ариллитиевых соединений из фтористых арилов. Гильман, Содди** (Direct preparation of aryllithium compounds from aryl fluorides. Gilman Henry, Soddy Theodore S.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1121—1122 (англ.)

Выяснены условия образования ArLi из ArF и Li. 0,22 *г-атома* Li и 4 *г* α-$FC_{10}H_7$ (I) в 50 *мл* тетрагидрофурана (II) (24—28°, 10 мин.), охлаждают до —10°, прибавляют постепенно 10 *мл* I в 10 *мл* II и спустя 25 мин. пропускают CO_2, из щел. экстракта при подкислении выделена α-нафтойная к-та (III), выход 23%. При 45° III не образуется, выделено 10% $C_{10}H_8$. В случае C_6H_5F и *п*-$CH_3C_6H_4F$ в II р-цию инициируют добавкой C_6H_5Br или *п*-$CH_3C_6H_4Br$ и прибавляют вторую порцию ArF, выход C_6H_5COOH 50%, *п*-$CH_3C_6H_4COOH$ 70%. Ф. Величко

21513. **Карбоксилирование литиевых производных некоторых хинолинов и изохинолинов. Гилман, Содди** (Carbonation of lithium derivatives of certain quinolines and isoquinolines. Gilman Henry, Soddy Theodore S.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 565—566 (англ.)

Описано получение 2-хинолиллития (**I**), 3-хинолиллития (**II**), 1-изохинолиллития (**III**) и 4-изохинолиллития (**IV**) из соответствующих бромхинолинов и изо-

хинолинов действием *н*-C_4H_9Li (V) в среде тетрагидрофурана (VI). Из C_6H_5Cl и Li в среде **VI** получен C_6H_5Li. При карбоксилировании **I**, полученного в среде VI, твердой CO_2 в **VI** образуется 2-хинолинкарбоновая к-та (VII). Карбоксилирование **I** или **III**, полученных в среде эфира, твердой CO_2 в эфире приводит соответственно к образованию 2,2'-дихинолилкетона (VIII) и 1,1'-диизохинолилкетона (**IX**) и дает только следы VII. Если действие на **I** CO_2 в эфире проводить при —100°, получают смесь **VII** и **VIII**. При карбоксилировании II и IV в эфирной среде образуются только хинолинкарбоновые к-ты. К охлажд. до —50° 0,025 моля **V** в 50 *мл* эфира быстро добавляют 0,025 моля 2-бромхинолина (X). К полученному р-ру I добавляют 0,025 моля бензофенона в 100 *мл* эфира. Выход α,α-дифенил-2-хинолилметанола 70%, т. пл. 193,5—195° (из сп.-бзл.). Таким же способом готовят **III**, а из него получают α,α-дифенил-1-изохинолилметанол, выход 68%, т. пл. 144—145° (из сп.). При карбоксилировании I, полученного из 0,025 моля **X** при —50°, твердой CO_2 в эфире получают **VIII** с выходом 34% и **VII** с выходом 0,9%. Та же р-ция при —100° приводит к получению VII с выходом 25% и **VIII** с выходом 21%. Выход IX при карбоксилировании **III** 44%, т. пл. 198—199°; оксим, выход 92%, т. пл. 252,5—253°. Из 0,025 моля V в 50 *мл* эфира и 0,025 моля 4-бромхинолина при —50° получают **IV**, который при карбоксилировании дает 4-изохинолинкарбоновую к-ту с выходом 46%. Выход 3-хинолинкарбоновой к-ты при карбоксилировании II 50%. К смеси 0,29 *г-атома* Li в 100 *мл* **VI** при 7° добавляют в течение 45 мин. 0,1 моля C_6H_5Cl в 52 *мл* VI. Т-ра во время р-ции повышается до 15°. При действии CO_2 получают C_6H_5COOH с выходом 54%. При карбоксилировании I, полученного в среде **VI**, твердой CO_2 в VI выход **VII** 50%. С. Иоффе

21514. **Присоединение солей ртути к простым и сложным виниловым эфирам в спиртовой среде.** **Несмеянов А. Н., Луценко И. Ф., Хомутов Р. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 8, 942—948

α-Меркурированные ацетали (I) легко образуются при взаимодействии $CH_2{=}CHOR$ (II) или $CH_2{=}CHOCOCH_3$ (III) в спирт. среде с $Hg(OCOCH_3)_2$ (IV) в присутствии 1 *экв* HgO. По хим. свойствам **I** похожи на продукты присоединения солей ртути к олефинам: при бромировании в $CHCl_3$ образуют $BrCH_2CH(OR)_2$, с KJ в спирте дают II. $ClHgCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (V) реагирует с C_6H_5COCl в присутствии пиридина (C_6H_6, охлаждение) с переносом реакционного центра, образуя II и $C_6H_5COOC_2H_5$. К 0,05 моля **IV** в 20 *мл* абс. спирта прибавляют, охлаждая, 0,1 моля $CH_2{=}CHOC_2H_5$ (VI) и затем понемногу 0,05 моля HgO, выливают в р-р 0,1 моля KCl в 60 *мл* воды, отделяют **V** (выход 73%); в аналогичных условиях **V** получают из **III**, **IV** и HgO, выход 70%. Так же синтезирован $BrHgCH_2CH(OC_4H_9)_2$ (VII), выход 70%; при гидролизе **VII** в 50%-ном спирте с 0,1 н. H_2SO_4 получен $BrHgCH_2CHO$, выход 90%. V гидролизуется до $ClHgCH_2CHO$. 1,6 *г* меркурацетамида, 1,2 *г* $CH_2{=}CHCO_6H_5$, 1 *г* C_6H_5OH и 5 *мл* дихлорэтана нагревают до растворения компонентов, оставляют на сутки при ~ 20°, разбавляют эфиром, при охлаждении выделяют $CH_3CONHHgCH_2CH(OC_6H_5)_2$ (**VIII**), выход 87%, т. пл. 107—109°. 1,5 *г* **VIII** и 0,8 *г* **IV** в 3 *мл* спирта нагревают до образования прозрачного р-ра, при охлаждении получают $CH_3COOHgCH_2CH(OC_6H_5)_2$. Растворяют 0,025 моля HgO в смеси 0,055 моля VI, 15 *мл* абс. спирта и 15 *мг* **IV**, фильтруют, спирт отгоняют в вакууме при 30°, остаток растворяют в 30 *мл* изопентана, фильтруют, из фильтрата получают $(C_2H_5O)_2CHCH_2HgCH_2CH(OH)OC_2H_5$ (**IX**), выход 80%. При бромировании **IX** образует $BrCH_2CHO$, выход 60%, т. кип. 107—112°, $n^{20}D$ 1,4790, d_4^{20} 1,4790, и $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$, выход 71%. К смеси 0,5 моля HgO, 4 *г* **IV** и 70 *мл* абс. CH_3OH прибавляют при охлаждении 1,1 моля $CH_2{=}CHOC_4H_9$, после растворения HgO р-р фильтруют, разбавляют 50 *мл* абс. эфира и при охлаждении обрабатывают 15 *мл* 0,1 н. H_2SO_4, получают $Hg(CH_2CHO)_2$, выход 84%, т. пл. 92—94°. Ф. Величко

21515. **Взаимодействие циклопропановых углеводородов с солями окиси ртути. VII. Термический распад продуктов симметризации γ-меркурированных спиртов.** **Левина Р. Я., Костин В. Н., Тартаковский В. А.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2049—2052

Строение полных Hg-соединений с вторичной или третичной OH-группой можно установить по строению продуктов их термич. распада. При нагревании в вакууме (120—130°, 15 *мм*) $(C_6H_5CHOHCH_2CH_2)_2Hg$ распадается на Hg, $C_6H_5CHOHC_2H_5$ и $C_6H_5COC_2H_5$. $[(CH_3)_2COHCH_2CH_2]_2Hg$ при 100—110° разлагается с образованием Hg, $(CH_3)_2COHC_2H_5$, ацетона и гексена-1. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 77145. Ф. Величко

21516. **Термическое разложение ртутных солей *о*- и *м*-нитробензойных кислот и 4-нитрофталевой кислоты.** **Маюранатхан** (Thermal decomposition of mercuric *o*- and *m*-nitrobenzoate and 4-nitrophthalate. Mayuranathan P. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 495—496 (англ.)

При термич. разложении Hg-соли *о*-нитробензойной к-ты (I к-та) получают $(2\text{-}(NO_2)C_6H_4)_2Hg$ (II). Hg-соль *м*-нитробензойной к-ты (III — к-та) не разлагается, а образует ангидро-2-оксимеркури-3-нитробензойную к-ту (IV). При галоидировании II получают *о*-бром- и *о*-йоднитробензол (V и VI). При галоидировании IV получают 2-бром- и 2-йод-4-нитробензойные к-ты (VII и VIII). При пиролизе Hg-соли 4-нитрофталевой к-ты (IX — к-та) получают ангидро-2-оксимеркури-4-нитробензойную к-ту (X). 18 *г* Hg-соли I нагревают 4 часа при 180°, выход II 16%. При нагревании 4 *г* II с пербромидом калия или перйодидом калия получают 1 *г* V, т. пл. 39°, и 1 *г* VI, т. пл. 49°. 10 *г* Hg-соли III нагревают 6 час. при 190° и получают IV. 5 *г* IV с пергалогенидом калия дает 1 *г* VII, т. пл. 185°, и 1 *г* VIII, т. пл. 205°. Из 23 *г* **IX** в р-ре соды (16 *г* Na_2CO_3 и 20 *мл* воды) и 45 *г* $Hg(OCOCH_3)_2$ в 150 *мл* воды с 1 *мл* CH_3COOH получают Hg-соль IX. 20 *г* Hg-соли IX при нагревании 6 час. при 190° образуют X, из которой действием пергалогенидов калия получают VII и VIII. С. Иоффе

21517.* **Реакция диборана с циклопропаном.** **Грехэм, Стоун** (Reaction of diborane with cyclopropane. Graham W. A. G., Stone F. G. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1096—1097 (англ.)

B_2H_6 (I) реагирует при 80—100° с *цикло*-C_3H_6 (II), образуя сложную смесь продуктов р-ции, из которой может быть выделен $(н\text{-}C_3H_7)_3B$ (III). 239 *мл* I и 1034 *мл* II нагревали 20 час. при 95°. Путем фракционной конденсации продуктов р-ции в высоком вакууме выделено 25,9 *мл* H_2 и получены фракции: (а), т. конд. —150°, при нормальных условиях газ, объем 84,1 *мл*; (б), т. конд. —78,5°, жидкость, вес 0,29 *г* и нелетучий остаток. Фракция а после обработки водой выделяет 5,2 *мл* H_2 и образует смесь (объем 83,6 *мл*), состоящую по величине мол. веса и масс-спектрометрич. данным из 51,85% C_3H_8, 47,78% II и 0,31% C_2H_6. Предполагается, что газ а представляет собой $C_3H_7B_2H_5$. Фракция б идентифицирована по величине и упругости паров как III. 0,315 *г* III выделены также из нелетучего остатка. Общий выход III 20,3%, считая на взятый в р-цию I. В. Вавер

21518. **Алкоксибисдиалкиламинопроизводные бора и родственные соединения.** **Джеррард, Лапперт, Пирс** (Alkyl bisdialkylaminoboronites and related compounds. Gerrard W., Lappert M. F., Pearce C. A.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 381—386 (англ.)

Описаны получение и свойства *н*-$C_4H_9OB[N(C_2H_5)_2]_2$ (I), *н*-$C_4H_9OB[N($*н*-$C_4H_9)_2]_2$ (II), а также $B[N(C_2H_5)_2]_3$ (III), $B[N($*н*-$C_4H_9)_2]_3$ (IV) и $[(C_2H_5)_2N]_2BCl$ (V). I получен: а) из *н*-$C_4H_9OBCl_2$ (VI) и $(C_2H_5)_2NH$ (VII), б) из *н*-C_4H_9OH и III, в) из *н*-C_4H_9OH и V в присутствии $(C_2H_5)_3N$ (VIII). При р-ции VI с $($*н*-$C_4H_9)_2NH$ (IX) получен II. Триаминопроизводные III и IV получены из BCl_3 и соответственно VII и IX, а из III и BCl_3 получен хлорид V. Дальнейшее изучение свойств III показало, что он реагирует с 5 молями HCl, расщепляясь по схеме: III + 5HCl → $(C_2H_5)_2NBCl_2HCl$ (X) + $2(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ (XI) и присоединяет 2 моля BF_3, образуя $(C_2H_5)_2 \cdot BF_2$ (XII). Изучено также расщепление I HCl-газом: I + HCl → $($н-$C_4H_9O)_2BCl$ (XIII) + X + XI, и гидролиз и алкоголиз I *н*-C_4H_9OH. Взаимодействие I с IX протекает с вытеснением VII и образованием II. Исследована р-ция между I и BCl_3: I + $2BCl_3$ → → VI + $2(C_2H_5)_2NBCl_2$ (XIV). Разделение продуктов осуществлено после обработки реакционной смеси HCl для выделения X или $FeCl_3$ для разложения VI. К р-ру 34,7 *г* VII в 250 *мл* *н*-C_5H_{12} при —10° добавлен по каплям р-р 18,4 *г* VI в 25 *мл* *н*-C_5H_{12}. Через 48 час. р-р отфильтрован от XI. После промывки *н*-C_5H_{12} получено 29 *г* XI. Из фильтрата выделено 77% I, т. кип. 68—68,5°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4348, d_4^{20} 0,8419. 1,03 *г* *н*-C_4H_9OH прибавлено при —20° к 3,03 *г* III. Получено 62% VII, т. кип. 54°, и 76% I, т. кип. 57—62°/0,4 *мм*. К р-ру 1,42 *г* *н*-C_4H_9OH и 1,92 *г* VIII в 100 *мл* *н*-C_5H_{12} при 18° добавлен р-р 3,65 *г* V в 25 *мл* *н*-C_5H_{12}. Выход I 67%, т. кип. 52—55°/0,3 *мм*. Получено 2,92 *г* неочищ. $(C_2H_5)_3NHCl$, т. пл. 214—245°. Пентановый р-р 5,25 *г* VI добавлен по каплям к р-ру 17,48 *г* IX в 150 *мл* *н*-C_5H_{12} при —2°. Р-р отфильтрован от 12,73 *г* неочищ. $($*н*-$C_4H_9)_2NH \cdot HCl$ и после удаления р-рителей фракционирован в вакууме. Выход II 25%, т. кип. 124—131°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4470. 4,85 *г* BCl_3 в 25 *мл* *н*-C_5H_{12} добавлено к р-ру 18,6 *г* VII в 100 *мл* *н*-C_5H_{12} при —80°. Получено 13,82 неочищ. XI и 38% III, т. кип. 50—53°/0,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, d_4^{20} 0,826. Аналогично из 4,83 *г* BCl_3 и 31,8 *г* IX при —4° в *н*-C_5H_{12} получено 62% IV, т. кип. 136—142°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4578, d_4^{20} 0,8399. Через р-р 1,33 *г* III в 50 *мл* C_5H_{12} при 20° в течение 40 мин. пропускали HCl-газ. 0,62 *г* осадка (из общего кол-ва 2,55 *г*) экстрагированы эфиром при 30°. Выделено 98% нерастворимого в эфире XI, т. пл. 219—221°, и 93% X, т. пл. 125—129°. К 9,85 *г* III при —80° добавлено 2,54 *г* BCl_3. Выход V 36%, т. кип. 83—87°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4549. 4,61 *г* III насыщены при 28° BF_3 до привеса 2,66 *г*. Получен XII, т. пл. 65,5°. Через р-р 1,35 *г* I в 50 *мл* *н*-C_5H_{12} при 20° в течение 25 мин. пропущен HCl-газ. 0,25 *г* осадка (из 1,57 *г*) экстрагированы эфиром при 30°. Получено 95% XI, т. пл. 220—224°, 55% X, т. пл. 132—136° (из хлф.). Из фильтрата выделено 0,55 *г* XIII, $n^{21}D$ 1,4132. 1,15 *г* I гидролизованы 0,27 *г* H_2O. Получено 0,32 *г* неочищ. H_3BO_3, 85% XI, т. пл. 224° (после обработки фильтрата HCl-газом), и 68% *н*-C_4H_9OH, $n^{22}D$ 1,4070. 6,46 *г* I смешаны с 4,22 *г* *н*-C_4H_9OH. Выделено 87% VII, т. кип. 55°, и 92,5% $($*н*-$C_4H_9O)_3B$, т. кип. 99°/8 *мм*. 2,45 *г* I обработаны при 20° 2,84 *г* IX. Получено 47% VII и 37% II, $n^{20}D$ 1,4455. К 3,7 *г* I при —80° добавлено 3,91 *г* BCl_3 и смесь нагрета до 18°. 2,39 *г* реакционной смеси обработаны HCl-газом в пентановом р-ре. Получено 97% X, т. пл. 140° (из хлф.), и 82% неочищ. VI, $n^{20}D$ 1,4153. Из остальных 4,85 *г* смеси продуктов р-ции после добавления 0,12 *г* $FeCl_3$ выделено 68% XIV, $n^{25}D$ 1,4350.

В. Вавер

21519. **Образование трифенилбора при восстановлении фенилбордихлорида.** **Нилсен, Мак-Юэн, Вандерверф** (Formation of triphenylborane by reduction of phenyldichloroborane. Nielsen D. R., McEwen W. E., Vanderwerf C. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1069 (англ.)

При восстановлении $C_6H_5BCl_2$ (I) с помощью $LiAlH_4$ в кипящем диоксане был получен $(C_6H_5)_3B$ (II), выход 30%, т. пл. 135—140° (аммиакат, т. пл. 213—217°; комплекс с хинолином, т. пл. 166—172°). По мнению авторов, II является продуктом диспропорционирования первично образующегося $C_6H_5BH_2$. В результате обработки I *н*-$C_5H_{11}SNa$ в безводн. толуоле был получен $C_6H_5B(S$-*н*-$C_5H_{11})_2$ (выход 80%, т. кип. 144°/0,3 *мм*), а при взаимодействии I с $C_6H_5CH_2MgCl$ с последующим гидролизом реакционной смеси была выделена с 56%-ным выходом $(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)BOH$, т. кип. 207—209°/0,5 *мм*. При обработке последней $HOCH_2CH_2NH_2$ был получен аминоэтиловый эфир, т. пл. 208—212,5°.

В. Вавер

21520. **Аминные комплексы арил- и диарилборанов. Производные нового класса замещенных боранов.** **Хоторн** (Amine aryl- and diarylboranes: derivatives of a new class of substituted boranes. Hawthorne M. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1242—1243 (англ.)

При восстановлении $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$ или $(ArBO)_3$, а также $(AlkBO)_3$ с помощью $LiAlH_4$ при —70° в среде $(C_2H_5)_2O + C_5H_5N$ с последующим гидролизом реакционной смеси водой получены следующие $RBH_2 \cdot C_5H_5N$ (перечислены R, т. пл. в °C, выход в %): C_6H_5, 80—83, 53; *п*-ClC_6H_4, 61—62, 17; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 78—79, 61; *п*-$CH_3C_6H_4$, 63—65, 34; α-$C_{10}H_7$, 140—141, 24; $C_6H_5CH_2$, 105—106, 11; *изо*-C_3H_7, масло, 25; *н*-C_4H_9, масло, 27. Аналогично синтезированы следующие $R_2BH \cdot C_5H_5N$ (перечислены R, т. пл. в °C, выход в %): C_6H_5, 108—109, 48; *п*-ClC_6H_4, 103—104, 28; *п*-$CH_3C_6H_4$, 110—113, 43; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 109—110, 50. Отмечено также, что C_5H_5N может быть заменен $(CH_3)_3N$ или $(C_2H_5)_3N$. $C_6H_5BH_2 \cdot C_5H_5N$ и $(C_6H_5)_2BH \cdot C_5H_5N$ (I) не восстанавливают карбонильную группу; с помощью I было осуществлено восстановление *изо*-C_4H_9Cl в *изо*-C_3H_7CHO.

В. Вавер

21521. **Структурная химия алкоголятов. Часть IX. Третичные алкоголяты четырехвалентного церия.** **Брэдли, Чаттерджи, Уордло** (Structural chemistry of the alkoxides. Part IX. tert.-alkoxides of quadrivalent cerium. Bradley D. C., Chatterjee A. K., Wardlaw W.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2600—2604 (англ.)

Описано получение $Ce(OR)_4$ (I), где R = $C(CH_3)_3$ (Iа), $C(CH_3)_2C_2H_5$ (Iб), $C(CH_3)(C_2H_5)_2$ (Iв), $C(C_2H_5)_3$ (Iг), $C(CH_3)_2($*н*-$C_3H_7)$ (Iд), $C(CH_3)_2($*изо*-$C_3H_7)$ (Iе) и $C(CH_3)(C_2H_5)$ *н*-C_3H_7 (Iж) из $Ce(OC_3H_7$-*изо*$)_4 \cdot$ *изо*-C_3H_7OH (II) обменной р-цией со спиртами. Iа и Iб твёрдые в-ва, возгоняются в вакууме. Iв—Iж жидкие в-ва. Приводятся для I т. кип. в °C/*мм*, степень ассоциации в C_6H_6 и в толуоле (на основании эбулиоскопич. определения мол. веса): **Iа**, 140—150/0,1 (возгонка), 2,5, 2,2; **Iб**, 240/0,1 (возгонка), 2,4, 2,2; **Iв**, 140/0,06, 1,4, 1,1; **Iг**, 154/0,05, 1,1, 1,0; Iд 146/0,05, 1,4, 1,1; Iе, 132/0,5, 1,1, 1,0; **Iж**, 150/0,05, 1,0, —. Кипятят 12 час. 400 *мл* азеотропич. смеси C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH с 6,15 *г* II, упаривают до 50 *мл*, к остатку добавляют еще 450 *мл* смеси C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH, после азеотропич. перегонки из остатка выделено 5,8 *г* Iа. Приводятся для остальных I загрузка II в *г*, соответствующего спирта в *г*, C_6H_6 в *мл*, выход I в *г*: Iб, 3,7, 13,5, 100, 3,1; **Iв**, 8,5, 50, 200, 8,2; **Iг**, 20, 30,1, 150, 24; **Iд**, 48, 27,7, 120, 4,5; **Iе**, 7, 24, 150, 4,8; **Iж**, 5,1, 48,4, 110, 6,2. Пропусканием NH_3 через взвесь 4,5 *г* $(C_5H_6)_2CeCl_6$ (III) в 300 *мл* смеси C_6H_6-*трет*-C_4H_9OH получено 12 *г* $CeCl(OC_4H_9$-*трет*$)_3 \cdot C_5H_5N$. Из 44 *г* III в 100 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$ и 350 *мл* C_6H_6 при пропускании NH_3 получено 15 *г* $CeCl[OC(CH_3)_2C_2H_5]_3 \cdot C_5H_5N$. Обсуждается стереохимия алкоголятов группы IVa.

Сделано заключение, что ковалентный радиус 4-ковалентного Се меньше, чем у Th, и составляет 1,55—1,60 A. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 4666. С. Иоффе

21522. **Диспропорционирование алкоголятов уранила. Брэдли, Чаттерджи, Чаттерджи** (The disproportionation of uranyl alkoxides. Bradley D. C., Chatterjee Amar K., Chatterjee Amiya K.), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 260 (англ.)

При р-ции UO_2Cl_2 (I) с *изо*-C_3H_7ONa в кипящем *изо*-C_3H_7OH получено в-во промежуточного состава между $UO_2(OC_3H_7$-*изо*$)_2 \cdot$ *изо*-C_3H_7OH (II) и $U(OC_3H_7$-*изо*$)_6$ (III). При сушке продукта р-ции при 40°/0,05 *мм* получен летучий **III**. Добавлением CH_3OLi к р-ру **I** в CH_3OH выделен $UO_2(OCH_3)_2 \cdot CH_3OH$ (IV). Образующийся при р-ции **IV** (7,1 *г*) с кипящим *изо*-C_3H_7OH (193,8 *г*) **II** претерпевает диспропорционирование с образованием нерастворимого $U_2O_5(OC_3H_7$-*изо*$)_2 \cdot 2$ *изо*-C_3H_7OH (**V**) и растворимого $UO(OC_3H_7$-*изо*$)_4 \cdot$ *изо*-C_3H_7OH (**VI**). Нагреванием при 100°/0,01 *мм* **VI** превращен в **V** и **III**. Аналогичные р-ции имеют место при взаимодействии **IV** с *трет*-C_4H_9OH и *трет*-$C_5H_{11}OH$. При р-ции со спиртами, содержащими неразветвленные радикалы, диспропорционирование уменьшается. Допускается возможность структуры для алкоголятов уранила $UO(OH)(OR)_3$ вместо $UO_2(OR)_2 \cdot ROH$. С. Иоффе

21523. **Органические соединения урана. VII. Алкоголяты и дитиокарбаматы уранила. Джонс, Биндшадлер, Мартин, Тертл, Гилман** (Organic compounds of uranium. VII. Uranyl alkoxides and dithiocarbamates. Jones R. G., Bindschadler E., Martin G. A., Jr, Thirtle J. R., Gilman H.),, J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 4921—4922 (англ.)

Описан синтез $UO_2(OC_2H_5)_2 \cdot 3C_2H_5OH$ (I), $UO_2(OC_4H_9)_2 \cdot 4C_4H_9OH$ (II), а также $UO_2(R_2NCS_2)_2 \cdot xC_2H_5OH$ (III). Приведены для **III** R, *x*, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 4, 24, разл.; пиперидил, 6, 30, > 250; $CH_2{=}CHCH_2$, 6, 14, 156; C_3H_7, 6, 13, 186; *н*-C_4H_9, 6, 13, 154; *изо*-C_4H_9, 6, 14, 188; *втор*-C_4H_9, 6, 18, 194. Для получения **I** к р-ру 0,063 моля безводн. UO_2Cl_2 в 50 *мл* абс. спирта добавляют р-р 0,116 *г-атома* Na в 50 *мл* абс. спирта. После удаления спирта нагревают остаток 1 час при 200°/0,004 *мм* и экстрагируют эфиром. **I** — желто-коричневые кристаллы, очень легко разлагаются водой. **II** получен в виде красных кристаллов при стоянии 3 дня в сухом воздухе р-ра $U(OC_4H_9$-*трет*$)_4$ (**IV**) в петр. эфире (т. кип. 28—38°) либо при пропускании сухого O_2 через р-р **IV** в петр. эфире. Нагреванием **IV** в вакууме получен красный сублимат, из которого экстракцией петр. эфиром также выделен **II**. К смеси 0,1 моля CS_2 и 25 *мл* воды, содержащих 0,1 моля KOH, добавляют по каплям 0,1 моля $(C_2H_5)_2NH$. Фильтруют и добавляют к фильтрату 0,05 моля дигидрата ацетата уранила и 0,1 моля CH_3COOK в 800 *мл* воды. После кристаллизации из 150 *мл* 95%-ного спирта получено 17 *г* **III** ($R = C_2H_5$, $x = 4$) в виде темно-красных кристаллов. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 54454. С. Иоффе

21524. **Элементоорганические непредельные соединения и их полимеры. Котон М. М.,** Успехи химии, 1957, **26**, № 10, 1125—1140

Обзор. Рассмотрены ненасыщ. элементоорганич. соединения, главным образом в-ва, содержащие Si. Библ. 100 назв. Я. К.

21525. **Термическая теломеризация метилдихлорсилана с олефинами. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 271—272

При цепной р-ции теломеризации CH_3SiCl_2H (I) с избытком этилена или пропилена под давлением образуется смесь $CH_3SiCl_2(CH_2CH_2)_nH$ (II) и $CH_3SiCl_2(C_3H_6)_nH$ (III). Нагреванием 331 *г* **I** с C_2H_4 (260—270°, 560 *ат*, 2 часа) получено 499 *г* продуктов р-ции (конверсия **I** 80%), из которых выделены следующие **II** (перечисляются *n*, выход в % к сумме всех продуктов, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1, 23,6, 100, —, —; 2, 25,6, 147—148, 1,4312, 1,0427; 3, 17,7, 91/32, 1,4390, 0,9931; 4, 13,4, 94/6, 1,4440, 0,9761; 5, 4,7, 111—114/3, 1,4490, 0,9600; 6, 3,8, 124—127/3, 1,4532, 0,9552. Р-ция между 151 *г* **I** и C_3H_6 (260—275°, 100 *ат*, 3 часа) приводит к смеси продуктов (216 *г*), из которой выделены следующие **III** (те же показатели, без d_4^{20}): 1, 49, 123—124, 1,4240; 2, 26,2, 82/32, 1,4400; 3, 3,9, 80—82/2, 1,4540. С увеличением значения *n* выходы **II**—**III** падают.

Г. Моцарев

21526. **Получение некоторых кремнийорганических соединений — производных ω-ундециленового спирта. Дюффо, Кала** (Obtention de quelques composés organosiliciés dérivés de l'alcool ω-undécylénique. Duffaut Norbert, Calas Raymond), Rev. franç. corps gras, 1957, **4**, № 2, 69—73 (франц.)

Исходя из $CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2R$ (I) (R = OH) синтезированы 1-фенил-11-триметилсилилундекан (II), 1-диэтиламино-11-триметоксисилилундекан (III) и $(CH_3)_3Si(CH_2)_9CHClCH_2CCl_2COOC_2H_5$ (IV). Действием $SOCl_2$ в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ на **I** (R = OH) получен **I** (R = Cl), выход 80%. Смесь 0,5 моля **I** (R = Cl) и 3,5 моля $HSiCl_3$ облучают 50 час. УФ-светом, выделен $Cl(CH_2)_{11}SiCl_3$ (**V**) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}) 93, 189/16, 1,4688, 1,1204. 0,12 моля **V** нагревают с 0,18 моля C_6H_6 и 0,04 моля $AlCl_3$, через 4 часа (20°) после обычной обработки выделен $C_6H_5(CH_2)_{11}SiCl_3$ (**VI**), 70, 216—218/16, 1,4995, 1,0778. Действие избытка CH_3MgBr на **VI** приводит к **II**, 80, 176—177/3, 1,4822, 0,8618. Действием абс. CH_3OH на **V** в эфирном р-ре в присутствии пиридина получен $R(CH_2)_{11}Si(OCH_3)_3$ (**VII**) (R = Cl), 70, 187/16, 1,4426, 0,9855. Смесь 30 *г* **VII** (R = Cl), 30 *г* диэтиламина и 30 *мл* абс. CH_3OH нагревают (125°, 12 час.), выделен **III**, 2 *г*, 200—203/2,5, 1,4430, 0,9155; низкий выход **III** объединяется образованием большого кол-ва аминополисилоксанов. Взаимодействием **I** (R = OH) с PBr_3 в присутствии пиридина (20°, 100 час.) получен **I** (R = Br), облучение которого в смеси с избытком $HSiCl_3$ при 20° 50 час. УФ-светом приводит к $Br(CH_2)_{11}SiCl_3$ (**VIII**), 50, 198/16, 1,4833, 1,2654. При обработке **VIII** абс. CH_3OH в эфирной среде в присутствии пиридина получен **VII** (R = Br) 70, 196/16, 1,4559, 1,1192. При действии на **VII** (R = Br) диэтиламина образуется **III** с небольшим выходом. К $(CH_3)_3SiCl$ добавляют **I** (R = MgCl), смесь гидролизуют водой и выделяют $CH_2{=}CH(CH_2)_9Si(CH_3)_3$ (**IX**), —, 131—132/16, 1,4417, 0,8021. Смесь 0,1 моля **IX**, 1,5 моля $CCl_3COOC_2H_5$ и 4 *г* $(CH_3COO)_2$ нагревают 20 час. при 50°, выделен **IV**, 7 *г*, 215—216/2,5, 1,4700, 1,0521. Приведены данные ИК-спектра **II**. Г. Моцарев

21527. **Реакции замещения хлора у дихлорметилдиметилхлорсилана и *бис*-(хлорметил)-метилхлорсилана на алкоксигруппы. Андрианов К. А., Голубенко М. А.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 257—260

$Cl_2CH(CH_3)_2SiCl$ (I) и $(ClCH_2)_2SiCH_3Cl$ (II) реагируют со спиртами подобно $ClCH_2(CH_3)_2SiCl$ (III) без отщепления Cl_2CH-группы. К 0,7 моля **III** и 0,74 моля $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ добавляют при 60° (2 часа) 1 моль CH_3OH и смесь нагревают 30 мин. при 60—70°, выделен $ClCH_2(CH_3)_2SiOR$ (**IV**) ($R = CH_3$) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}) 30, 116,5—117/750, 1,4310, 0,9890. Так же получены другие **IV** (указан R): C_2H_5, 79, 131,5/745, 1,4185, 0,9512; *изо*-C_3H_7, —, 144,5/750, 1,4192, 0,9473;

н-C_4H_9, 73, 37—38/3, 1,4262, 0,9406; *изо*-C_5H_{11}, 64, 38—40/1, 1,4270, 0,9118. Аналогично из I синтезированы $Cl_2CH(CH_3)_2SiOR$ (перечисляются R, исходные кол-ва I и ROH в молях): C_2H_5, 0,75, 1,1, 67, 62—63/10, 1,4402, 1,0880; *изо*-C_3H_7, 0,2, 0,25, 65, 176/750, 1,4412, 1,0778; C_4H_9, 0,29, 0,34, 60, 73—74/5, 1,4450, 1,0480; *изо*-C_5H_{11}, 0,2, 0,23, 82, 47—48/2, 1,4458, 1,0297. Так же из II получены $(ClCH_2)_2CH_3SiOR$ (те же показатели): C_2H_5, 0,22, 0,43, 76, 40/2, 1,4512, 1,1198; C_4H_9, 0,2, 0,34, 84, 62—64/2, 1,4515, 1,0681; *изо*-C_5H_{11}, 0,2, 0,23, 75, 116—118/16, 1,4522, 1,0551. Г. Моцарев

21528. **Взаимодействие хлоралкилсиланхлоридов с ароматическими соединениями в присутствии металлического алюминия. Чернышёв Е. А., Долгая М. Е.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 48—51

В продолжение исследования (РЖХим, 1956, 50804) изучено действие $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (**I**) на C_6H_6, нафталин (II), $C_6H_5C_6H_5$ (III) и $C_6H_5OC_6H_5$ (**IV**) в присутствии металлич. Al. Нагревание смеси 50 *г* **I**, 78 *г* C_6H_6 и 0,2 *г* Al при 70° до прекращения выделения HCl приводит к $C_6H_5CH_2CH_2SiCl_3$ (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 72,2, 82—83/2,5, 240—241/760, 1,5170, 1,2412. Из 50 *г* **I**, 54 *г* III и 0,1 *г* Al (90—50°) получен $C_6H_5C_6H_4CH_2CH_2SiCl_3$ (V), 33,8, 172—173/3, 1,5830, 1,2783. Аналогично из II получен β-$C_{10}H_7CH_2CH_2SiCl_3$ (**VI**), 21,3, 159—163/3, 1,5812, 1,2977. При р-циях с II и III в присутствии $AlCl_3$ выделить V—VI не удается. При нагревании смеси 50 *г* I, 59,5 *г* IV и 0,2 *г* Al (130°, 25 час.) образуется *n*-$C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2SiCl_3$ (**VII**), 22,5, 198—204/13, 1,5590, 1,2668. Из 68 *г* **I**, 37 *г* **IV** и 1 *г* $AlCl_3$ (70—90°, 56 час.) выход VII 30%. Действие CH_3MgBr на **VII** приводит к *n*-$C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ (**VIII**), 68, 310—314/755, 1,5360, 0,9840. Аналогично при взаимодействии 35 *г* $ClCH_2CH_2(C_2H_5)SiCl_2$, 51 *г* **IV** и 1 *г* $AlCl_3$ (70—75°, 40 час.) образуется $(C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2)(C_2H_5)SiCl_2$ (IX), 25,3, 231—232/8, 1,5540, 1,1644; обработкой **IX** CH_3MgBr получен $(C_6H_5OC_6H_4CH_2CH_2)(C_2H_5)Si(CH_3)_2$, 54, 214—215/11, 1,5366, 0,9831. Для доказательства строения VIII окислен HNO_3 в *n*-$C_6H_5OC_6H_4COOH$.
Г. Моцарев

21529. **Синтез дихлорфенилтриацетоксисилана и его оксипроизводных. Андрианов К. А., Жданов А. А., Моргунова Е. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 156—159

Взаимодействием 207 *г* $C_6H_3Cl_2SiCl_3$ и 226 *г* $(CH_3CO)_2O$ (20°, 96 час.) получен $C_6H_3Cl_2Si(OCOCH_3)_3$ (I), выход неочищ. I 94,5%, т. пл. 68—69° (из эф.). При 55° образуется $[C_6H_3Cl_2Si(OCOCH_3)_2]_2O$ (II), выход 21,7%. Эфирный р-р 26 *г* I добавляют к 250 *г* льда и 250 *мл* воды (10—15 мин.), из эфирного слоя выделен мономерный $C_6H_3Cl_2Si(OH)_3$ (III), выход 15—20%, т. пл. 188°. Аналогично из II получен $[C_6H_3Cl_2Si(OH)_2]_2O$ (IV), т. пл. 155°. III и IV при нагревании полимеризуются.
Г. Моцарев

21530. **Тетраацилоксисиланы в органическом синтезе. VIII. Кремнеангидриды предельных одноосновных органических кислот в синтезе кетонов ряда тиофена. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Зефиров Н. С., Высокосов А. Н.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3341—3344

2-тиенилкетоны, C_4H_3SCOR (I), получены по описанному методу (Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Докл. АН СССР, 1952, 86, 377) ацилированием тиофена (II) $Si(OCOR)_4$ (III) в присутствии безводн. $SnCl_4$. III получены взаимодействием RCOOH с $SiCl_4$. Выхода I снижаются с увеличением длины и разветвленности радикала R. Ниже перечисляются R, кол-ва RCOOH, $SiCl_4$, II и $SnCl_4$ в *г*, выход I в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °С семикарбазона, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона: *втор*-C_4H_9, 20,8, 24, 16,8, 36, 84, 116/12, 1,5370, 1,0640, —, 127,4; *трет*-C_4H_9, 11, 5, 7, 12, 57, 113—114/14, 1,5363, 1,0723, 130,2—130,6, 169; *н*-C_7H_{15}, 14,4, 5, 8,4, 14, 70, 152—153/8, 1,5192, 1,0110, —, 117; *н*-C_9H_{19}, 20, 5, 7, 12, 63, 184/9, 1,5138, 0,9911, —, —; *н*-$C_{15}H_{31}$, 52, 12, 16,8, 26, 60, 211/4 (т. пл. 36°), —, —, —, 86; циклопентил, 9, 5, 5, 7, 12, 80, 128—129/7, 1,5660, 1,1378, —, 157; C_6H_{11}, 20, 15, 12,6, 20, 81,5, т. пл. 43—44°, —, —, 152, —; α-$C_{10}H_7$, 14,4, 5, 7, 12, 53, т. пл. 69—70°, —, —, —, —. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 8029.
Г. Моцарев

21531. **Некоторые избирательные реакции Si—H-групп с металлоорганическими соединениями. Гилман, Зьюк** (Some selective reactions of the silicon—hydrogen group with organometallic compounds. Gilman Henry, Zuech Ernest A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4560—4561 (англ.)

Изучены р-ции R_3SiH (I) (здесь и далее $R = C_6H_5$), R_2SiH_2 (II) и $RSiH_3$ (**III**) с реактивами Гриньяра в тетрагидрофуране. Взаимодействие I с RMgBr (IV) (кипячение 24 часа) приводит к R_4Si, выход 14%; аналогично из I и C_3H_5MgCl получен $R_3SiC_3H_5$, выход 53%. При р-ции II с IV (кипячение 2 дня) получен I, выход 79%; в эфире выход I 31%. Из продуктов р-ции II с *н*-C_4H_9MgBr выделен *н*-$C_4H_9(R)_2SiH$, выход 72%, т. кип. 110—112°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5541, d_4^{20} 0,9604. Р-ция III с IV (20°, 6,5 часа) приводит к II, выход 66%; в эфире (20°, 24 часа) выход II 52%. При р-ции III с *н*-$C_{12}H_{25}MgBr$ образуется *н*-$C_{12}H_{25}(R)SiH_2$ (V), выход 78%, т. кип. 130—131°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480, d_4^{20} 0,8629. Продуктом р-ции V с RCH_2MgCl (кипячение 18 час.) является RCH_2(*н*-$C_{12}H_{25}$)RSiH, выход 63%, т. кип. 180—183°/0,12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5233, d_4^{20} 0,9209.
Г. Моцарев

21532. **Исследования оловоорганических соединений. VII. Присоединение органических гидридов олова к олефиновым двойным связям. VIII. Синтез некоторых органических гидридов олова. Керк, Нолтес, Лейтен. IX. Получение некоторых диалкилоловянных соединений с длинными алкильными группами. Керк, Лейтен** (Investigations on organo-tin compounds. VII. The addition of organotin hydrides to olefinic double bonds. VIII. Preparation of some organo-tin hydrides. Kerk G. J. M. van der, Noltes J. G., Luijten J. G. A.), IX. The preparation of some dialkyltin compounds with longchain alkyl groups. Kerk G. J. M. van der, Luijten J. G. A.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 7, 356—365; 366—369; 369—374 (англ.)

VII. Предложен новый метод создания C—Sn-связи. R_3SnH (**I а — в**) (здесь и далее **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = C_3H_7$, **в** $R = C_4H_9$) присоединяются к замещ. олефинам (II) (двукратный избыток **II**, без р-рителя и катализатора; **Iб, в** активнее, чем **Iа**) вопреки правилу Марковникова с образованием следующих $R_3SnCHR'(CH_2)_nCHR''R'''$ (**III**) [указан **I**, т-ра р-ции в °С, время в часах, R′, R″, R‴, значение *n*, выход в %, т. пл. в °С или (и) т. кип. в °С/*мм*]: **Iа**, 80, 5, H, H, CN (**IV**), 0, 85, 93—94; **Iа**, 80, 1,5, CH_3, H, CN, 0, 89, 103—104; **Iа**, 90, 3, H, H, CN, 1, 73, 80—81; **Iа**, 80, 4, H, H, CO_2CH_3, 0, 85, 46,5—47; **Iа**, 80, 6, H, OC_2H_5, OC_2H_5, 1, 90, 35,5—37,5; **Iа**, 80, 1,5, H, H, OH, 1, 93, 105; **Iа**, 80, 2, H, H, OC_6H_5, 0, 89, 82,5—83; **Iа**, 70, 5, H, H, CO_2CH_3, 0, колич., 45,5—46; **Iа**, 90, 4, H, H, пирролидон-2-ил-1, 0, 78, 74—76; **Iа**, 80, 0,5, H, H, C_6H_5 (**V**), 0, 82, 127—127,5; **Iа**, 80, 7, H, H, CH_3 (**VI**), 5, 72, 54—55; **Iб**, 100, 4, H, H, CN, 0, 70, 157—160/12; **Iб**, 100, 4, H, H, CO_2CH_3, 0, 63, 145—150/12; **Iб**, 80, 4, H, H, $CONH_2$, 0, 77, 44—47, 155—161/0,4; **Iв**, 80, 6, H, H, CN (**VII**), 0, 70, 132—138/0,2; **Iв**, 80, 6, H, H, CO_2CH_3, 0, 84, 140—141/0,4; **Iа**, 70, 2, H, H, $CONH_2$, 0, 90, 123—124 (р-ция проведена в спирте). Во всех случаях **III** извлекают из смеси петр. эфиром. В некоторых случаях р-ция протекает аномально. Из **Iа** и $CH_2{=}CHCH_2Br$ (80°, 4 часа) получен $(C_6H_5)_3SnBr$ и пропилен (**VIII**). Действием **Iа** на $CH_2{=}CHCH_2NH_2$ при ~ 20° получены $[(C_6H_5)_3Sn]_2$ с выделением **VIII** и NH_3. Р-ция **Iа** с C_6H_5COCl приво-

дит к $(C_6H_5)_3SnCl$ (IX) и C_6H_5CHO. **Iб** энергично реагирует с $CH_2{=}CHCOOH$ (X) при ~ 20° с образованием $(C_3H_7)_3SnOCOCH{=}CH_2$ с выделением H_2, выход 83%, т. пл. 94—95°, полученный также из $(н\text{-}C_3H_7)_3SnOH$ и X. Iа при 70° образует с X неплавкий и нерастворимый $(C_6H_5)_2Sn{+}CH_2CH_2CO_2{-}$ (XI). Взаимодействием эквимолярных кол-в IX и $CH_3CH(CN)CO_2K$ в кипящем спирте синтезирован $(C_6H_5)_3SnOCOCH(CN)CH_3$, т. пл. 139—141°, декарбоксилированный (140° в вакууме) в $(C_6H_5)_3SnCH(CN)CH_3$, выход 27%, т. пл. 115—116° (из лигр. и петр. эф.). При кипячении со спирт. NaOH IV превращается в XI. V и VI приготовлены также р-цией Гриньяра из IX и $C_6H_5CH_2CH_2MgBr$ или $C_7H_{15}CH_2MgBr$, выход 40 и 54%. VII при действии Br_2 превращается в $(C_4H_9)_2Sn(CH_2CH_2CN)Br$, выход 85%, т. кип. 152—156°/0,6 *мм*.

VIII. К взвеси $LiAlH_4$ в абс. эфире прибавляют постепенно при перемешивании эквимолярное кол-во $(C_2H_5)_3SnCl$, кипятят 2,5 часа, охлаждают, добавляют 0,5 *г* гидрохинона, затем воду и 20%-ный р-р сегнетовой соли, выход $(C_2H_5)_3SnH$ 66%, т. кип. 79—81°/92 *мм*. Аналогично синтезированы следующие I (указан выход в %, т. кип. в °С/*мм*): **Iа**, 61, 168—172/0,5, т. пл. 26—28°; Iб, 75, 76—82/12; **Iв**, 74, 76—81/0,7—0,9. Сходно получены R_2SnH_2 (XII): **XIIб**, 72, 39—40,5/12; **XIIв**, 66, 75—76/12, а также $C_4H_9SnH_3$ (XIII), 37, 99—101. При хранении XIII разлагается. Исходный для получения XIII $C_4H_9SnCl_3$, т. кип. 102—103°/12 *мм*, синтезирован из C_4H_9MgCl и $SnCl_4$ с выходом 13%. При > 100° в вакууме XIIа разлагается на $(C_6H_5)_4Sn$, H_2 и Sn.

IX. Описан синтез R_4Sn [XIVг—ж, где г $R = н\text{-}C_6H_{13}$, д $R = н\text{-}C_8H_{17}$, е $R = (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)(CH_2)_2$, ж $R = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$], R_2SnCl_2 (XV), R_2SnO (XVI) и R_2SnX_2 (XVII—XVIII), где X_2 — два остатка лауриновой (XIX) или один остаток малеиновой (XX) к-т. Выход XIV г, д по р-ции Вюрца выше, чем по р-ции Гриньяра. Синтезировать **XIV е, ж** р-цией Вюрца не удалось. К 23 *г* измельченного Na в 300 *мл* кипящего петр. эфира прибавляют постепенно смесь 0,55 моля $н\text{-}C_6H_{13}Cl$ и 0,125 моля $SnCl_4$, кипятят 6 час., выход XIV г 51%, т. кип. 187—190°/1,5 *мм*. Аналогично получен XIV д с примесью 25% $[(C_8H_{17})_3Sn]_2$. Кипячением 0,3 моля $SnCl_4$ с 2 молями реактива Гриньяра в эфире с последующей отгонкой р-рителя, разложением смеси 7%-ной HCl и нагреванием остатка при 240—250°/0,3—0,8 *мм* синтезированы неочищ. **XIV е, ж**, выход 40 и 66,5%. Нагреванием **XIV** с $SnCl_4$ (1,5 часа, 100°; 3 часа, 220—240°) получены следующие **XV** (указан выход в %, т. пл. в °С/*мм*): **XV г**, 87,5, 45—47, 134—148/1,5; XV д, 83,5, 47,5—48,5, 164—165/0,16; **XV е**, 75, 154—157/0,1; XV ж, 65, 154—162/0,3. Действием кипящего водно-спирт. NaOH на **XV** получены с колич. выходом XVI, из которых нагреванием с **XIX** или **XX** при 100—150° в вакууме получены **XVII** и **XVIII** с выходом > 90%. Сообщение VI см. РЖХим 1956, 74981.

Ф. Величко

21533. **Действие алифатических диазосоединений на станнаны.** Лебр (Action des diazoïques aliphatiques sur les stannanes. Lesbre Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1204—1206 (франц.)

R_3SnH или R_2SnH_2 (I) легко реагируют с алифатич. диазосоединениями в присутствии Cu-порошка с образованием R_3SnCH_2X (II $R = C_3H_7$, III $R = C_4H_9$) (X = H, $COOC_2H_5$, $COCH_3$, COC_6H_5, CN). Взаимодействием $(C_3H_7)_3SnH$ (IV) с избытком CH_2N_2 в эфире (0°, 12 час. при ~ 20°; избыток CH_2N_2 удаляют действием $CuSO_4$ в C_6H_6) синтезирован II (X = H), т. кип. 94—96°/11 *мм*, d^{20}_{20} 1,125. В тех же условиях получены III (X = H), т. кип. 122—124°/12 *мм*, d^{20}_{20} 1,0901, и $(C_2H_5)_2Sn(CH_3)_2$ (V) (из I), т. кип. 144—147°, d^{19}_{19} 1,2319. При действии HCl (газа) на V образуется $C_2H_5(CH_3)SnCl_2$, выход 92%, т. пл. 51,5°. Действием $N_2CHCOOC_2H_5$ в C_6H_6 на IV (65°, 1 час) получен II ($X = COOC_2H_5$), т. кип. 217—219°. Аналогично при 107° синтезирован III ($X = COOC_2H_5$), т. кип. 159—163°/10 *мм*. Из $(C_4H_9)_3SnH$ (VI) и CH_3COCHN_2 в C_6H_6 при 60° получен неочищ. III ($X = COCH_3$), т. кип. 130—134°/14 *мм*, при восстановлении расщепляется Sn — C-связь. Аналогично синтезированы (р-ритель — смесь C_6H_6 с эфиром) II ($X = COC_6H_5$), т. кип. 155—160°/3 *мм*, и III ($X = COC_6H_5$), т. кип. 200—205°/3 *мм*, семикарбазон, т. пл. 80°. Действием $NaNO_2$ на насыщ. р-р $NH_2CH_2CN \cdot HCl$ (—5°, несколько часов) с последующей многократной экстракцией эфиром и очень осторожной перегонкой в токе N_2 за защитным экраном (продукт летуч с эфиром и взрывает с большой силой в присутствии O_2 или окислов металлов), синтезирован $CNCHN_2$ (VII), т. кип. 48—50°/16 *мм*. Взаимодействием 29,1 *г* VI с 8 *г* VII в 100 *мл* толуола получено 19 *г* III (X = CN), т. кип. 145—148°/1,4 *мм*, $n^{18}D$ 1,4814. При действии минер. к-т на III (X = CN) на холоду образуется CH_3CN и $(C_4H_9)_3SnX$ (X = анион к-ты).

Ф. Величко

21534. **Аналоги гексафенилэтана. VI. Трифенилгермилтрифенилолово.** Гилман, Героу (Analogs of hexaphenylethane. VI. Triphenylgermyltriphenylin. Gilman Henry, Gerow Clare W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 3, 334—336 (англ.)

Связь Ge—Sn в R_3GeSnR_3 (I) (здесь и далее $R = C_6H_5$), полученном взаимодействием R_3GeK (II) и R_3SnCl (III), легко расщепляется йодом с образованием R_3GeJ и R_3SnJ, а также Li-органич. соединениями. Смесь, полученная при взаимодействии I с C_6H_5Li в эфире, содержит R_4Ge и R_4Sn. Из продуктов р-ции I с C_4H_9Li выделен R_3GeGeR_3 (IV). В эфире I довольно инертен по отношению к сплаву Na-K, но при добавлении тетрагидрофурана легко реагирует с образованием IV и других в-в. При ~ 20° I в $CHCl_3$ устойчив на воздухе. В кипящем ксилоле I частично разлагается даже в отсутствие воздуха. К суспензии II в эфире (из 0,05 моля R_4Ge и Na-K) прибавляют суспензию 0,05 моля III в эфире, смесь перемешивают ~ 12 час., выливают в насыщ. р-р NH_4Cl, отделяют осадок и получают I, выход 60%, т. пл. 284—286° (из бзл.). Обратный порядок смешения реагентов приводит к сложной смеси продуктов. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 17996.

Ф. Величко

21535. **Реакция диалкилфосфитов с хинонами.** Рамирес, Дершовиц (Reaction of dialkyl phosphites with quinones. Ramirez Fausto, Dershowitz Samuel), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1282—1283 (англ.)

Присоединением избытка $(RO)_2P(O)H$ к хлоранилу (I) в атмосфере N_2 получены 2,3,5,6,Cl_4-4-$(HO)C_6$-$OP(O)(OR)_2$ (II), где $R = CH_3$ (IIа) и $R = C_2H_5$ (IIб). Приводятся т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, выход в % **IIа, IIб**: 25, 4,5, 26, 24 (в темноте); 25, 4,5 (облучение УФ-светом 360—370 *мμ*), 64, 66; через 15—20 час. (в темноте), колич. выход; 25, 3 дня, 100, 97 (в темноте); 100, 1, 95, 91 (в темноте). Р-ция протекает по радикально-цепному механизму с образованием дирадикала I. **IIа**, т. пл. 236—238° (из CH_3OH), растворим в водн. NaOH. **IIб**, т. пл. 180—181° (из C_6H_{12}). II ($R = C_6H_5$) получены с низким выходом. Приведены данные ИК-спектров IIа и IIб.

С. Иоффе

21536. **Получение диэтилового эфира 2-диэтиламиноэтилфосфиновой кислоты и его распад.** Кадоган (The preparation and decomposition of diethyl 2-diethylaminoethylphosphonate. Cadogan J. I. G.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4154—4155 (англ.)

Из $(RO)_2P(O)Na$ (I) (здесь и далее $R = C_2H_5$) и $ClCH_2CH_2NR_2$ (II) получен $R_2NCH_2CH_2P(O)(OR)_2$ (III). При нагревании III образуется $CH_2{=}CHP(O)(OR)_2$

(IV) и R_3N. К I (из 4,6 *г* Na, 27,6 *г* к-ты в 400 *мл* ксилола) добавляют 27 *г* II и кипятят 1,5 часа, выход III 18 *г*, т. кип. 125—130°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4378. Получить III из II и $(RO)_3P$ без р-рителя или в C_4H_9OH не удалось. Действием R_3N на $BrCH_2CH_2P(O)(OR)_2$ получен IV, т. кип. 99°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4268. В. Гиляров

21537. **Эфиры β-кетофосфиновых кислот. Сообщение 2. Эфиры ароматического и карбоциклического рядов.** Арбузов Б. А., Виноградова В. С., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 284—291

Для изучения кетоенольной таутомерии получены $C_6H_5COCR'R''P(O)(OR)_2$ (**Ia** $R' = R'' = H$; **Iб** $R' = H$, $R'' = CH_3$; **Iв** $R' = R'' = CH_3$, R везде C_2H_5), $\overline{OC(CH_2)_3CH}$-$P(O)(OR)_2$ (**II**), $\overline{OC(CH_2)_4C}R'P(O)(OR)_2$ (**IIIa** $R' = H$, **IIIб** $R' = CH_3$), α-фосфонкамфора (**IV**) из α-карбонильных соединений и $(RO)_3P$ (**V**) (метод А) или $(RO)_2PONa$ (**VI**) (метод Б). **II**, **IIIa** и **IV** получить методом А не удалось. Перечисляются в-ва, метод синтеза, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_0^{20} и процент непредельности по данным титрования Br_2: **Ia**, А, 84, 170—173/2,5, 1,5120, 1,1650, 9,1; **Ia**, Б, 36, 165/5, 1,4990, 1,1615, 7,2; **Iб**, А, 65, 156,5—158/1,5, 1,5075, 1,1328, 3,0; **Iв**, А, 75, 137—138,5/1,0, 1,4990, 1,1052, 0; **II**, Б, 32, 104—105/1,0, 1,4560, 1,1408, 5,0; **IIIa**, Б, —, —, —, —, 7,7; **IIIб**, А, 83,7, 118—120/1,0, 1,4565, 1,0860, 10,0; **IIIб**, Б, 36,5, 119,5—121,5/1,0, 1,4675, 1,0902, —; **IV**, Б, 59, 116—116,5/0,5, 1,4600, 1,0842, 1,1. Для сопоставления приведены данные о содержании енола аналогично построенных карбонильных соединений. **I—IV**, за исключением **Ia** и **Iб** (метод А), не дают окраски в спирте с $FeCl_3$. **Ia** дает сильную, **Iб** — слабую буро-оранжевую окраску с $FeCl_3$. Для **Ia** (метод А) УФ-спектр (в CH_3OH) 2420, 2800, 3200 А [похож на спектр $CH_3COC_6H_5$ и $C_6H_5COC(CH_3)_2COCH_3$]. Сравнение УФ-спектров **Ia** и **Iв** указывает на некоторую енолизацию **Ia**. Отмечено увеличение енолизации **Ia** и **Iб** в р-ре CH_3ONa в CH_3OH (увеличение поглощения при 2850—3200 А и уменьшение поглощения при 2450 А). УФ-спектр в гексане похож на спектр в CH_3OH, в воде уменьшается поглощение при 2850 А. УФ-спектр **Ia** (метод Б) отличается от спектра **Ia** (метод А) отсутствием максим. поглощения при 2850 А и менее характерен. УФ-спектры **II**, **IIIa** и **IV** не имеют отчетливых максимумов. Приведены УФ-спектры **IIIб** (метод А и Б). **Iб** получают добавлением по каплям 17,55 *г* **V** к 24 *г* $C_6H_5COCH_2Br$, нагретому до 160°. **II** получают добавлением р-ра **VI** (из 6,4 *г* Na и 38,2 *г* $(RO)_2P(O)H$ в 200 *мл* лигроина) к 30 *г* $\overline{OC(CH_2)_3CH}Cl$ в лигроине. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 14575. В. Г.

21538. **Химия органических соединений фосфора. Часть IV. Термическое разложение галоидных тетраарилоксифосфониев: новый метод получения галоидных арилов.** Ко, Райдон, Тонг (The organic chemistry of phosphorus. Part IV. The thermal decomposition of tetra-aryloxyphosphorus monohalides: a new method for the preparation of aryl halides. Coe D. G., Rydon H. N., Tonge B. L.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 323—327 (англ.)

Разработан препаративный метод получения галоидных арилов по схеме: из ArOH и PCl_5 получают $(ArO)_3PCl_2$ (I), который с Ar′OH образует $(ArO)_3(Ar'O)PX$ (II) (X = Cl); пиролизом II получают ArX и Ar′X. Выход Ar′X повышается при наличии в Ar′ заместителя, обладающего более электроноакцепторными свойствами, чем в Ar. Поэтому более удобным для получения I оказался *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4OH$. II (X = Cl) при кипячении 2 часа с избытком C_2H_5Br и CH_3J дает II (X = Br, J). II получают также из $(ArO)_3P$ (III) и Cl_2. Предложен механизм термич. разложения II. Метод применим для получения хлорзамещ. азотистых гетероциклов (ХАГ) и неприменим к 8-оксихинолину (IV). III хлорируют при размешивании и охлаждении до присоединения 1 моля Cl_2. После затвердевания продукта добавляют Ar′OH, нагревают 72 часа при 120—140° в инертной атмосфере, и ArX и Ar′X отгоняют при атмосферном давлении или в вакууме. Перечисляются для II Ar, Ar′, выходы в % ArCl и Ar′Cl: C_6H_5, C_6H_5, 88, —; C_6H_5, *п*-$CH_3C_6H_4$, 67, —; C_6H_5, *п*-$C_6H_5C_6H_4$, 47, 37; C_6H_5, *п*-ClC_6H_4, 43, 18; C_6H_5, *м*-CNC_6H_4, 29, 56; C_6H_5, *о*-$NO_2C_6H_4$, 7, 45; C_6H_5, *м*-$NO_2C_6H_4$, 42, 54; C_6H_5, *п*-$NO_2C_6H_4$, —, 68; *п*-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, —, 66; *п*-$CH_3C_6H_4$, *п*-ClC_6H_4, 12, 57. Охарактеризованы $(C_6H_5O)_2$(*п*-$CH_3C_6H_4O$)PO, т. кип. 156—158°/0,002 *мм*, т. пл. 18—20°, и (*п*-ClC_6H_4O)$(C_6H_5O)_2PO$, т. кип. 155—156°/0,0025 *мм*, $n^{20}D$ 1,5724. 40,5 *г* $(C_6H_5O)_2PCl$ в эфире добавляют по каплям к р-ру 25,5 *г* *п*-$C_6H_5C_6H_4OH$ (V), 12 *г* C_5H_5N в эфире (0°), выход $(C_6H_5O)_2$(*п*-$C_6H_5C_6H_4O$)P (VI) 76%, т. кип. 190—195°/0,015 *мм*. При действии Cl_2 и V на VI и пиролизе выходы C_6H_5Cl и *п*-$C_6H_5C_6H_4Cl$ 39 и 55%. Пиролизом II ($Ar = Ar' = C_6H_5$, X = Cl, Br или J, 250—300°) получают ArX (выходы при X = Cl, Br, J соответственно в %: 95, 92 и 82). 0,2 моля PCl_3 нагревают 4—5 час. при 100° с 0,6 моля C_6H_5OH или *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4OH$ (120—140°). После охлаждения добавляют 0,2 моля Ar′OH или 0,1 моля $Ar'(OH)_2$ и смесь нагревают 10—20 мин. Перечисляются Ar′X, т-ра пиролиза в °С, выход в % при $Ar = C_6H_5$: *п*-$NO_2C_6H_4Cl$, 200, 91; *п*-$NO_2C_6H_4Br$, 200, 77; *п*-$NO_2C_6H_4J$, 200, 53; при Ar = *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4$: *п*-$NO_2C_6H_4Cl$, 250, 92; *п*-$NO_2C_6H_4Br$, 250, 82; *п*-$NO_2C_6H_4J$, 250, 60; *о*-$NO_2C_6H_4Cl$, 250, 74; *п*-$C_6H_4Cl_2$, 300, 71; *п*-ClC_6H_4Br, 250, 45; *п*-$CH_3C_6H_4Cl$, 360, 87; *п*-$CH_3C_6H_4Br$, 300, 51; α-$C_{10}H_7Cl$, 300, 60; β-$C_{10}H_7Cl$, 300, 65; II (из V и *о*-$C_6H_4(OH)_2$, *м*-$C_6H_4(OH)_2$ и *п*-$C_6H_4(OH)_2$) при 360° дает *п-трет*-$C_4H_9C_6H_4Cl$, выходы соответственно 83, 44, 69%. Перечисляются ХАГ, т-ра пиролиза II в °С при $Ar = C_6H_5$: 2-ClC_5H_4N, 250, 88; 3-ClC_5H_4N, 250, 84; 2-ClC_9H_6N, 250, 79; 2,4-дихлорпиримидин, 200, 93; 2,4,6-трихлорпиримидин, 200, 80, т. кип. 81—82°/8 *мм*. Часть III см. РЖХим, 1958, 14568. В. Гиляров

21539. **О получении диалкилхлортиофосфатов.** Мельников Н. Н., Мандельбаум Я. А. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 185—193

Дана сравнительная оценка методов получения $(C_2H_5O)_2PSCl$ (I) и $(CH_3O)_2PSCl$ (II). Лучший способ получения I заключается в предварительной р-ции $PSCl_3$ с абс. спиртом с образованием $C_2H_5OPSCl_2$ (III) и последующем взаимодействии III со спиртом и NaOH, выход I 60—65,5%. Выход I при р-ции III с $(C_2H_5O)_2Mg$ составляет 72%. Выходы II по различным вариантам спиртово-щел. метода составляют 70—89%. С. Иоффе

21540. **Реакция фосфорсодержащих ферментных ядов с некоторыми производными гидроксиламина.** Плэпингер, Оуэнс (The reaction of phosphorus-containing enzyme inhibitors with some hydroxylamine derivatives. Plapinger Robert E., Owens Omer O.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 10, 1186—1187 (англ.)

Амидоксимы $RC(NH_2)=NOH$, где R — фенил, метил или пиридил, смешивали в водн. среде при pH 7,6 с эквимолярным кол-вом зарина (изопропилового эфира метилфторфосфиновой к-ты) или диизопропилфторфосфата. По окончании р-ции смесь подкисляли и продукт р-ции отделяли фильтрованием или экстрагированием $CHCl_3$ или эфиром. При этом образуются фосфорилированные амидоксимы [для зарина $RC(NH_2 = NOPO(CH_3)OC_3H_7$-*изо*]. При длительном кипячении в воде фосфорилированного зарином бензамидоксима из смеси удалось извлечь небольшое кол-во фенилмочевины, которая образуется в результате перегруппировки бензамидоксима. В. Розенгарт

21541. Строение и свойства некоторых полициклических индоло- и хинолинопроизводных. Часть VIII. Производные 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксоарсинолина и 1,6-диоксоарсулолидина. М а н н, У и л к и н с о н (The structure and properties of certain polycyclic indolo- and quinolino-derivatives. Part VIII. Derivatives of 1:2:3:4-tetrahydro-4-oxoarsinoline and of 1:6-dioxoarsulolidine. M a n n F r e d e r i c k G., W i l k i n s o n A. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3346—3352 (англ.)

Из 1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-4-оксо-7-метоксиарсинолина (I) через его фенилгидразон (ФГ) синтезирован 1,2-дигидро-1-метил-7-метоксииндоло-(3, 2-3, 4)-арсинолин (II). Аналогично получены 1′-метил-II (III) и 1′-фенил-II (IV). При конденсации I с *о*-аминобензальдегидом (V) образуется 1,2-дигидро-1-метил-7-метоксихинолино-(3,2-3,4)-арсинолин (VI). 4-карбокси-VI (VII), полученную из I и изатина (VIII), не удалось декарбоксилировать в VI. Аналогично I, из 1,6-диоксо-7-метоксиарсулолидина (IX) получены 6-оксо-7-метоксииндоло-(2′,3′-1,2)-арсулолидин (X) и 6-оксо-7-метоксихинолино-(2′,3′-1,2)-арсулолидин (XI). Строение полученных в-в подтверждено УФ- и ИК-спектрами. Приведены соображения о тонкой структуре II, VII и родственных соединений. Смесь р-ра 0,5 *г* ФГ I в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 0,5 *г* $ZnCl_2$ кипятили в N_2 15 мин. и к горячему р-ру прибавили воду до помутнения; выделился II, т. пл. 137—139° (из водн. сп.). Аналогично из метил-ФГ I получен III, выход 48%, т. пл. 115° (из сп.), а из ди-ФГ I—IV, т. пл. 157° (из сп.). К 175 *мл* воды при 90° последовательно прибавлено 105 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 *мл* конц. HCl, 6 *г* *о*-нитробензальдегида, 25 *мл* конц. р-ра NH_4OH и затем 3 раза по 10 *мл* р-ра NH_4OH через 2 мин.; через 8 мин. смесь подвергнута быстрой перегонке с паром, получено 55% V. Р-р 0,25 *г* I и 0,13 *г* V в 10 *мл* спирта обработан 0,5 *мл* 10%-ного NaOH (3 дня, 20°), выход VI 39%, т. кип. 180°/0,002 *мм*, т. пл. 136° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 206° (разл.); пикрат, т. пл. 192°; йодметилат, т. пл. 225° (разл.); йодгидрат тригидрата йодметилата, т-ра плавления до 225°. При действии р-ра $KMnO_4$ в ацетоне на VI получен оксид VI, т. пл. 232° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 192° (разл.; из сп.). Р-р 0,5 *г* I, 0,3 *г* VIII и 0,4 *г* KOH в смеси 4 *мл* воды кипятили в N_2 48 час., выделена VII, выход 53%, т. кип. 250°/0,0005 *мм*, т. пл. 220—250° (разл.). К р-ру 0,25 *г* ди-ФГ IX в 2,5 *мл* лед. CH_3COOH прибавлено 0,25 *г* $ZnCl_2$ и смесь кипятили 3 часа в N_2, получен X, т. пл. 232° (из водн. сп.). Из р-ра 0,2 *г* IX, 0,18 *г* I и 0,7 *мл* 10%-ного NaOH в 20 *мл* спирта через 5 дней (20°) получен XI, выделенный в виде пикрата с 1 молем спирта, т. пл. 164—166° (из сп.). Часть VII см. РЖХим, 1956, 32510.

А. Берлин

21542. Производные фторуглеродов. II. Циклические нитриды. С и м м о н с, Г о ф м а н, Б е к, Х о л л е р, К а ц, К о ш а р, Л а р с е н, М а л в а н и, П о л с о н, Р о д ж е р с, С и н г л т о н, С п а р к с (Fluorocarbon derivatives. II. Cyclic nitrides. S i m m o n s T h o m a s C., H o f f m a n n F r i e d r i c h W., B e c k R. B., H o l l e r H. V., K a t z T., K o s h a r R. J., L a r s e n E. R., M u l v a n e y J. E., P a u l s o n K. E., R o g e r s F. E., S i n g l e t o n B., S p a r k s R. E.), J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, № 13, 3429—3432 (англ.)

Описано электрохим. фторирование пиридина (I), 1,1′-дипиперидилметана (II), 4-пропилпиридина (III), 4-изопропилпиридина (IV), морфолина (V) и N-метилморфолина (VI) при 5—5,6 *в* и 2—5-мол.% в-ва в безводн. HF. Приводятся вес исходного в-ва, сила тока в *а*, кол-во пропущенного электричества в фарадеях, выход полученых в-в: 2370 *г* I, 26, 483, 491 *г* NF_3, 888 *г* перфторпиперидина (VII), 93 *г* перфтордипиперидила (VIII), 2346 *г* C_5F_{12}; 1374 *г* II, 22,2, 235, 260 *г* NF_3, 205 *г* VII, 178 *г* перфтор-1-метилпиперидина (IX), 1100 *г* C_5F_{12}; 1695 *г* III, 30,3, 295, 85,7 *г* перфтор-4-пропилпиперидина (X), 754 *г* перфтор-3-этилгексана (XI); 1452 *г* IV, 32,8, 299, 260 *г* перфтор-4-изопропилпиперидина (XII), 582 *г* C_8F_{18} (смесь изомеров); 675 *г* V, 29,4, 80,8, 260 *г* перфторморфолина (XIII), 97 *г* $(C_2F_5)_2O$; 80 *г* VI, 4,2, 11,4, 33,7 перфтор-1-метилморфолина (XIV). Приводятся т. кип. в °C, $n^{25}D$, d_4^{25} полученных в-в: VII, 49,5, 1,2752, 1,7043; VIII, 72/51 *мм*; 1,3022, 1,870; IX, 66, 1,2754, 1,7426; X, 123,5, 1,2965, 1,8395; XI, 103, 1,2744, 1,809; XII, 124,5, 1,3010, 1,8461; XIII, 15/356 *мм*, —, —; XIV, 51, 1,2659, 1,700. Для идентификации полученных в-в использованы спектры ядерного магнитного резонанса. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8040.

С. Иоффе

21543. Синтетические растительные гормоны. Часть V. (+)- и (—)-2,4-дихлорфеноксифтор- и -дифторуксусная к-та. М а г у а й р, Ш о у (Synthetic plant hormones. Part V. (+)- and (—)-2:4-dichlorophenoxyfluoro- and -difluoro-acetic acid. M a g u i r e M. H. M i s s, S h a w G.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2713—2715 (англ.)

С целью изучения новых ростовых в-в синтезированы 2,4-дихлорфеноксифтор- (I) и 2,4-дихлорфеноксидифторуксусная к-та (II). Заметной активностью обладает (+)-I. Р-р 58 *г* 2,4-дихлорфенола, 50 *г* $FClCHCOOC_2H_5$ в 300 *мл* спирта и C_2H_5ONa (из 8,2 *г* Na в 80 *мл* спирта) кипятили 2 часа, через 4 дня (20°) получено 40,6 *г* этилового эфира I, т. кип. 121—122/1,5 *мм*, $n^{14,5}D$ 1,5108; I, т. пл. 91—93° (из бзл.-петр. эф.). При помощи стрихнина в смеси ацетона и воды и (+)-α-метилфенилэтиламина в эфире выделены (+)-I, т. пл. 104—105° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{22,5}D$ +57,1 ± 0,3° (*c* 1,505; хлф.), и (—)-I, т. пл. 103—105° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{21,5}D$ —57,1 ± 0,3° (*c* 1,504; хлф.). Смесь 25 *г* 2,4-$Cl_2C_6H_3ONa$ и 54 *г* $F_2ClCCOOC_2H_5$ кипятили 41 час; выделено в-во с т. пл. 200—203° (из CH_3COOH) и II, выход 8,4 *г*, т. пл. 68—71° (из петр. эф.); *n*-толуидиновая соль, т. пл. 134—135 (из этилацетата-C_6H_{12}); этиловый эфир, т. кип. 80—88°/0,5 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4833. Часть IV см. РЖХим, 1958, 14573.

А. Берлин

21544. Токсические фтористые вещества XIV. Некоторые ω-фторалкилазотистые соединения. О'Н и л л, П а т т и с о н (Toxic fluorine compounds. XIV. Some ω-fluoroalkyl nitrogen compounds. O'N e i l l G. J., P a t t i s o n F. L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1956—1958 (англ.)

Описано получение $F(CH_2)_nNCO$ (I), $F(CH_2)_nNCS$ (II), $F(CH_2)_nNHCONHC_6H_5$ (III) и $F(CH_2)_4NHCONH(CH_2)_4F$ (IV), а также ω-фторалкилэтилбарбитуровых к-т $F(CH_2)_nC(C_2H_5)(CONH)_2CO$ (V). I являются сильными лакриматорами, неустойчивы на влажном воздухе. Строение II подтверждено ИК-спектрами. Одинаковая токсичность II ($n = 4$) и IV, а также легкость перехода II в IV под действием воды указывает на вероятность такого превращения в организме. По способности угнетать центральную нервную систему V значительно уступает нефторированным аналогам. 0,092 моля $F(CH_2)_4COCl$ и 0,11 моля NaN_3 в 50 *мл* C_6H_6 нагревают 4 часа до прекращения выделения N_2, выделен I ($n = 4$), выход 85%, т. кип. 72—72,5°/42 *мм*, LD_{50} (здесь и далее на мышах внутрибрюшинно в *мг/кг*) 4,7. I ($n = 2$) получен из $F(CH_2)_2COCl$ с выходом 44%, т. кип. 100—101°, LD_{50} 16,5; I ($n = 3$) получен из $F(CH_2)_3COCl$, выход 49%, т. кип. 126°, LD_{50} 10—20. К смеси 0,124 моля CS_2, 0,124 моля NaOH и 50 *мл* воды, охлажд. до —15°, добавляют за 30 мин. 0,124 моля $F(CH_2)_5NH_2$ в 30 *мл* воды, нагревают до ~ 20°, снова охлаждают до —15° и добавляют за

30 мин. 0,124 моля $ClCOOC_2H_5$, перемешивают еще 30 мин. при $\sim 20°$ и экстрагируют эфиром II ($n = 5$), выход 56%, т. кип. 104,5—105°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1.4917, LD_{50} 67. Из $F(CH_2)_6NH_2$ получен II ($n = 6$), выход 48%, т. кип. 116—116,5°/8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4882, LD_{50} 11,2. При добавлении к р-ру I ($n = 2$) в C_6H_6 р-ра $C_6H_5NH_2$ в петр. эфире образуется III ($n = 2$), т. пл. 144—145°, $LD_{50} > 100$. III ($n = 3$), т. пл. 105—105,5°; III ($n = 4$), т. пл. 117,5—118°, LD_{50} 16,8. I ($n = 4$) смешивают с водой, через 12 час. ($\sim 20°$) отделяют IV, т. пл. 67—67,5°, LD_{50} 4,4. 0,156 моля $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$ (VI) и 0,155 моля $F(CH_2)_4J$ прибавляют по каплям к р-ру C_2H_5ONa (из 5,4 *г* Na и 90 *мл* сп.), смесь кипятят 3 часа и получают $F(CH_2)_4C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2$ (VII), выход 79%, т. кип. 140—142°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4277. К р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 50 *мл* сп.) прибавляют 2,2 *г* мочевины, нагревают до растворения, добавляют 6 *г* VII и нагревают в автоклаве 5 час. при 110°, выход V ($n = 4$) 36%, т. пл. 141,5—142° (из водн. сп.). $F(CH_2)_5C(C_2H_5)$-$(COOC_2H_5)_2$ (VIII) получен аналогично VII, выход 48%, т. кип. 152—153°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4286. Из VIII синтезирован V ($n = 5$), т. пл. 118—118,5°. Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 14581. С. Иоффе

21545. Токсические фтористые вещества. XV. Некоторые ω-фтор-β-кетоэфиры и ω-фторкетоны. Фрейзер, Миллингтон, Паттисон (Toxic fluorine compounds. XV. Some ω-fluoro-β-ketoesters and ω-fluoroketones. Fraser R. R., Millington J. E., Pattison F. L. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 8, 1959—1961 (англ.)

Исследованы токсикологич. свойства $F(CH_2)_nCOCH_2$-$COOC_2H_5$ (I), $FCH_2CO(CH_2)_nCH_3$ (II), $FCH_2CO(CH_2)_5F$ (III), $F(CH_2)_n COOH_3$ (IV), $F(CH_2)_6CO(CH_2)_4CH_3$ (V), $F(CH)_nCO(CH_2)_mF$ (VI) и $F(CH_2)_n COC_6H_5$ (VII). Токсичность I в зависимости от n изменяется так же, как у эфиров ω-фторкарбоновых к-т. Токсичность II, повидимому, связана с их окислением в ω-фторкетокислоты, а в случае III с образованием $F(CH_2)_5COOH$. Наблюдается повышенная токсичность IV при четных значениях n. Это указывает на то, что в соответствии с правилом Попова, из двух возможных путей расщепления $IV \rightarrow F(CH_2)_n COOH + HCOOH$ и $IV \rightarrow F(CH_2)_{n-1} COOH + CH_3COOH$ преобладает последняя. Это толкование распространяется и на токсичность V и VI, VII ($n = 6$, 8, 9) мало токсичны. Приводятся LD_{50} в *мг/кг* на мышах внутрибрюшинно для I—VI (значения n указаны в скобках): I (1), $\sim 2{,}5$; (5), 1,3; (6). 67; (9), 1,95; II (4), 60; (5), 8—10; (7), 7,5; III, 0,68; IV (6), 3; (7), 16; (8), 1,2; (9), 11,8; (10), 1,5; V, 4,5; VI (в скобках указаны n, m) (6,5) 2,2; (6,6), 9,6; (9,9), ~ 40. Для получения I ($n = 1$) 0,1 моля $CH_2(COOH)(COOC_2H_5)$ добавляют за 2 часа при $< 30°$ к р-ру 0,15 моля дигидропирана в 100 *мл* C_6H_6, подкисленного 2 каплями конц. H_2SO_4, через 30 мин. добавляют 8 *г* KOH, перемешивают еще 30 мин., декантируют жидкость, удаляют р-рители в вакууме при $< 30°$, а остаток в 100 *мл* C_6H_6 добавляют к суспензии 2,3 *г* Na в 200 *мл* C_6H_6 при $< 35°$, добавляют 0,1 моля FCH_2COCl в 100 *мл* C_6H_6, через 12 час. фильтрат кипятят 2 часа с 10 *мл* CH_3COOH и 0,5 *г* *п*-толуолсульфокислоты, получено 10 *г* неочищ. I ($n = 1$). Для очистки I ($n = 1$) растворяют в 50 *мл* абс. спирта, 75 *мл* C_6H_6 и 5 *мл* конц. H_2SO_4 и нагревают 16 час. в аппарате Сокслета (в гильзе 25 *г* безводн. $MgSO_4$), выход очищ. I ($n = 1$) 35%, т. кип. 78—80°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1, 4180; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 91—91,5° (из CH_3OH). I ($n = 5$) получен из $F(CH_2)_5COCl$, очищен промыванием р-ра в петр. эфире 10%-ным $NaHCO_3$, выход 49%, т. кип. 107°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4223. I ($n = 6$) синтезирован из $F(CH_2)_6COCl$, выход 43%, т. кип. 122°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4247. I ($n = 9$) — из $F(CH_2)_9COCl$, выход 42%, т. пл. 47—47,5° (из петр. эф.); фенилпиразолоновое производное, т. пл. 96—96,5° (из CH_3OH). Для получения II ($n = 4$) добавляют 0,06 моля *н*-$C_5H_{11}COCl$ к 0,3 моля охлажд. эфир. р-ра CH_2N_2, перемешивают 2 часа, после удаления эфира остаток в 40 *мл* эфира медленно добавляют к 5 *г* безводн. HF, через 12 час. ($\sim 20°$) выливают на 20 *г* безводн. KF, выход II ($n = 4$) 38%, т. кип. 54°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4048. II ($n = 5$), выход 23%, т. кип. 70°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4112. II ($n = 7$), выход 40%, т. кип. 99°/11,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4205. III получен из $F(CH_2)_5COCl$, выход 60%, т. кип. 102—104°/42 *мм*, $n^{25}D$ 1,4115. С. Иоффе

21546. Токсичные фторсодержащие вещества. XVI. ω-Фторкарбоновые кислоты разветвленного строения. Паттисон, Вулфорд (Toxic fluorine compounds. XVI. Branched ω-fluorocarboxylic acids. Pattison F. L. M., Woolford R. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2308—2311 (англ.)

Получены $F(CH_2)_nCH(CH_3)(CH_2)_m COOH$ (I) и $F(CH_2)_5C(CH_3)_2CH_2COOH$ (II). I ($n = 5,7,8$, $m = 1$) синтезированы совместным электролизом $F(CH_2)_{n-1}COOH$ (III) с $HOOCCH_2CH(CH_3)CH_2COOCH_3$ (IV). Для получения II подвергают электролизу III ($n = 4$) с $HOOCCH_2C(CH_3)_2CH_2COOCH_3$ (V). Синтез I ($n = 7$, $m = 2$) проводят из $F(CH_2)_7CHCH_3CH_2COCl$ (VI) и CH_2N_2. I с четными значениями n токсичны независимо от числа m. Предлагается окислительный механизм распада I, при котором в случае нечетных значений m образуются ω-фторкарбоновые к-ты с общим содержанием n углеродных атомов. При четных значениях m происходит β-окисление и токсичность полученных продуктов соответствует таковой для неразветвленных к-т состава $F(CH_2)_{m+n+1}COOH$. Приводятся для I значения n, m и LD_{50} в *мг/кг* для мышей внутрибрюшинно: 5, 1, 118; 7, 1, 65; 8, 1, 2,42; 7, 2, 52; 8, 8, 2,7 (Na-соль); для II 121. I ($n = 5$, $m = 1$) получена электролизом 0,167 моля III ($n = 4$), 0,334 моля IV в 70 *мл* CH_3OH и 0,025 моля Na в течение ~ 10 час. при 1,7 *а*, разбавляют водой, подкисляют CH_3COOH, экстрагируют эфиром, остаток после удаления р-рителя гидролизуют кипячением 3 часа с 300 *мл* 10%-ного NaOH, выход 30%, т. кип. 97—98°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4287; выход $F(CH_2)_8F$ (VII) 10%, т. кип. 70°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,3943; выход $(HOOCCH_2CH(CH_3)CH_2)_2$ (VIII) 36%, т. кип. 172—174°/0,4 *мм*, т. пл. 87—90°. Подвергают электролизу 4,5 часа смесь 0,081 моля III ($n = 6$), 0,163 моля IV и 12 ммолей Na в 70 *мл* CH_3OH, выход 42%, т. кип. 120—121°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4392; выход $F(CH_2)_{12}F$ 20%, т. кип. 120°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4177, выход VIII 35%. I ($n = 8$, $m = 1$) и I ($n = 8$, $m = 8$) получены по описанному методу (РЖХим, 1958, 1390), метиловый эфир I ($n = 8$, $m = 1$), выход 92%, т. кип. 95,5—96°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4330. II получен электролизом 0,167 моля III ($n = 4$) и 0,333 моля V (10 час., 70 *мл* CH_3OH, 25 ммоля Na), выход 30%, т. кип. 124—125°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4340; выход VII 10%, выход $(HOOCCH_2C(CH_3)_2$-$CH_2—)_2$ 38%, т. пл. 169—170°. Из 29 ммолей I ($n = 7$, $m = 1$) и 40 ммолей $SOCl_2$ (2 часа, 100°) получен VI, выход 81,5%, т. кип. 112—114°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4410. Добавляют р-р 24 ммолей VI в 25 *мл* эфира к охлажд. эфирному р-ру 0,14 моля CH_2N_2, перемешивают 3 часа при 0° и 3 часа при 20—25°, после удаления эфира остаток растворяют в 100 *мл* диоксана и добавляют к смеси 2 *г* Ag_2O, 5 *г* Na_2CO_3 и 3 *г* $Na_2S_2O_3$ в 200 *мл* воды при 70°, поддерживают эту т-ру 2 часа с периодич. добавкой Ag_2O, нагревают 10 час. при 90°, выход I ($n = 7$, $m = 2$) 27%, т. кип. 150—151°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4393. С. Иоффе

21547. Токсичные фторсодержащие вещества. XVII. Некоторые 1-фторалканы, ω-фторалкены и ω-фтор-

алкины. **Паттисон, Норман** (Toxic fluorine compounds. XVII. Some 1-fluoroalkanes, ω-fluoroalkenes and ω-fluoroalkynes. **Pattison F. L. M., Norman J. J.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2311—2316 (англ.)

Описано получение $CH_3(CH_2)_nF$ (I), $F(CH_2)_nCH=CH_2$ (II), $F(CH_2)_nC\equiv CH$ (III). I синтезированы из алкилхлоридов или бромидов и KF в диэтиленгликоле (IV) (метод А) или из CH_3SO_2OR и KF (метод Б). Установлена высокая токсичность I с четным числом атомов C. Приводятся для I значения *n*, метод синтеза, выход в % (в скобках), LD_{50} в *мг/кг* на мышах внутрибрюшинно: 5, А (52), Б (67), 1,7; 6, А (39), 35; 7, А (48), 2,7; 8, А (31), 21,7; 9, Б (48), 1,7; 10, А (66), 15,5; 11, А (57), 2,5. Из ω-галоидалкенов и безводн. KF в IV получены следующие II (приводятся значения *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, LD_{50}): 3, 42, 61—62/745, 1,3748, 5,4; 4, 40, 91,5/740. 1,3874, 2,8; 9, 46, 84—85/11, 1,4236, 9,3. Для следующих в-в приводятся выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, LD_{50}: $(FCH_2CH=)_2$ (V), 60, 73/740, 1,3670, 6,1; $FCH_2CH(OH)CH_2OH$ (VI), 76, 100—101/10, 1,4220, 16,8; $F(CH_2)_9CH(OH)CH_2OH$, —, —, —, т. пл. 42—43°, 1,75; $FCH_2CH(OH)COOC_2H_5$ (VII), 30, 74/12. 1,4076, > 100; 3,5-динитробензоат, т. пл. 91—91,5° (из сп.). III получают действием $HC\equiv CNa$ на ω-фторалкилбромиды или йодиды (метод В) или действием KF на ω-хлоралкины (метод Г). Приводятся для III значения *n*, метод синтеза, выход в % (в скобках), т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. в °С Hg-солей (из сп.), LD_{50}: 3, В (—), выделена только Hg-соль, т. пл. 118,5—119°; 4, В (89), Г (57), 106—106,5/745, 1,4058, 81—81,5, 5,7; 5, В (53), 131—131,5/748, 1,4103, ~ 15°, т. пл. Cu-соли 122—123,5° (из ацетона), 53; 6, В (63), 77—78/50, 1,4165, 66,5—67, 7,5; 7, Г (26), 66—66,5/12, 1,4192, 54,5—55, 79. $(FCH_2C\equiv)_2$ (VIII), т. кип. 87—88°/742 *мм*, $n^{25}D$ 1,3884; $FCH_2C\equiv CCH_2Cl$ (IX), т. кип. 54,5—55°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4455. Для получения I ($n = 10$) нагревают 23 часа при 135° смесь 0,26 моля KF, 0,18 моля $C_{11}H_{23}Cl$ и 80 *г* IV, т. кип. 102—102,5°/23 *мм*, $n^{25}D$ 1,4131. Добавляют 0,703 моля $Br(CH_2)_3CH=CH_2$ к нагретой до 110° смеси 1,05 моля KF и 200 *г* IV и отгоняют образующийся II ($n = 3$). Нагревают 2 часа при 90° смесь 0,18 моля $Br(CH_2)_4CH=CH_2$, 0,3 моля KF и 70 *г* IV и отгоняют II ($n = 4$) в вакууме. II ($n = 9$) получен из 0,28 моля $Br(CH_2)_9CH=CH_2$, 0,58 моля KF и 60 *г* IV (6 час., 180°). V получают из 0,37 моля $(ClCH_2CH=)_2$, 1,2 моля KF и 150 *г* IV (2,5 часа, 115°). Нагревают в автоклаве 8,5 моля эпихлоргидрина и 12,1 моля KF 5,5 часа при 215—225° и получают эпифторгидрин (X) с выходом 50%. При кипячении 1 час 0,213 моля X, 2 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и 16 *мл* воды образуется VI. 0,76 моля X добавляют 15 мин. к нагретой до 100° смеси 20 *мл* конц. HNO_3 и 58 *мл* воды, добавляют еще 100 *мл* конц. HNO_3, нагревают 3 часа, через 12 час. (~ 20°) после отгонки воды и HNO_3 в вакууме добавляют 1 *л* горячей воды и 70 *г* $CaCO_3$, фильтруют при 60°, подкисляют фильтрат 100 *мл* конц. HCl и экстрагируют эфиром VII. Добавляют по каплям 0,5 моля $F(CH_2)_4J$ к $HC\equiv CNa$ (из 0,56 моля Na), через 5 час. добавляют 50 *мл* NH_4OH и 1 *л* воды, экстрагируют эфиром III ($n = 4$). К смеси 0,9 моля KF и 200 *г* этиленгликоля при 120° добавляют по каплям 0,36 моля $Cl(CH_2)_4C\equiv CH$ и выделяют III ($n = 4$). Действием $SOCl_2$ на р-р $(HOCH_2C\equiv)_2$ в NC_5H_5 при ~ 20° получен $(ClCH_2C\equiv)_2$ (XI) с выходом 85%, т. кип. 50—60°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5040. К смеси 0,6 моля KF и 200 *г* этиленгликоля при 120° добавляют 0,41 моля XI, получено 0,75 *г* VIII и 0,5 *г* IX.

С. Иоффе

21548. **Синтез диэтиламиноэтанола, меченного радиоуглеродом C^{14} в одной из этильных групп. Дашкевич Л. Б.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2874—2875

75 *г* лед. $CH_3COOH + CH_3C^{14}OOH$ (радиоактивность 10 *мкюри*) нагревают с избытком $(NH_4)_2CO_3$ 1 час до слабого кипения, при 210—216° перегоняют $CH_3C^{14}ONH_2$ (I). После нагревания смеси 35 *г* I и 52 *г* P_2O_5 и насыщения K_2CO_3 получают $CH_3C^{14}\equiv N$ (II), т. кип. 81—82°. 13 *г* II в 180 *мл* безводн. спирта восстанавливают металлич. Na, $CH_3C^{14}H_2NH_2$ (III) улавливают конц. HCl, выход хлоргидрата III 13 *г*. При взаимодействии III с избытком C_2H_5Br получают 6 *г* $CH_3C^{14}H_2NHC_2H_5$ (IV), т. кип. 56—58°. IV и 6,5 *г* этиленхлоргидрина нагревают 3 часа, после охлаждения прибавляют KOH, эфиром извлекают $CH_3C^{14}H_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$, выход 6,5 *г*, т. кип. 57—58°/14—15 *мм*, радиохим. выход 5—6%.

Т. Шаткина

21549. **Полициклические ароматические углеводороды, меченные C^{14}. Часть I. Синтезы антрацена-[9-C^{14}] и некоторых метилзамещенных антраценов. Катч, Эванс** (^{14}C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons. Part I. The synthesis of [9-^{14}C] anthracene and some methylsubstituted anthracenes. **Catch J. R., Evans E. A.**), J. Chem. Soc., 1957, June, 2787—2789 (англ.)

Описаны новые методы синтеза антрацена-[9-C^{14}] (I), 9-метилантрацена-[9-C^{14}] (II), 1-метилантрацена-[10-C^{14}] (III), 2-метилантрацена-[9-C^{14}] (IV) и 2-метилантрацена-[10-C^{14}] (V). К р-ру C_6H_5MgBr (из 1,3 *г* Mg и 8 *г* C_6H_5Br) в 30 *мл* эфира прибавляют 9 *г* *о*-бромбензальдегида (VI) в 25 *мл* безводн. эфира, перемешивают 30 мин., обрабатывают избытком насыщ. р-ра NH_4Cl, водн. слой экстрагируют эфиром, экстракт упаривают, остаток растворяют в 150 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют 3 *г* J_2, 3 *г* красного P и 15 *мл* воды, смесь кипятят 24 часа, фильтруют, разлагают льдом, нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH, извлекают эфиром *о*-бензилбромбензол (VII), выход 62%, т. кип. 82°/10^{-3} *мм*, $n^{25}D$ 1,6060. К р-ру *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (из 0,72 *г* Mg и 5 *г* *о*-бромтолуола) в 25 *мл* эфира прибавляют по каплям 5 *г* VI в 25 *мл* эфира, отделяют вторичный спирт, восстанавливают 2 *г* красного P и 2 *г* J_2, как описано выше, выход *о*-бром-2-метилбензилбензола (VIII) 71%, т. кип. 105°/10^{-2} *мм*, $n^{19}D$ 1,6047. Из 5 *г* VI и *n*-$CH_3C_6H_4MgBr$ получают также *о*-бром-4-метилбензилбензол (IX), выход 64%, т. кип. 103—104°/10^{-4} *мм*, $n^{20}D$ 1,6002; а из 4 *г* VI и *м*-$CH_3C_6H_4MgBr$ — *о*-бром-3-метилбензилбензол (X), выход 67%, т. кип. 103—104°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,6016. В р-р Гриньяра (из 0,8 *г* VII, 85 *мг* Mg и 15 *мл* эфира), замороженного жидким N_2 и выдержанного в вакууме 15 мин., пропускают $C^{14}O_2$ (из 0,564 *г* $BaC^{14}O_3$, радиоактивность *а* 1 *мкюри*), через 30 мин. (20°) вновь замораживают, перемешивают 15 мин. при 20°, прибавляют 15 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, водн. слой извлекают эфиром, эфирный р-р экстрагируют 2 н. NaOH, щел. р-р подкисляют конц. HCl, выход *о*-бензилбензойной-C^{14} к-ты (XI) 95% (А), т. пл. 115—116° (из водн. сп.), из маточного р-ра после добавления 200 *мг* нерадиоактивной XI получают 270 *мг* XI (Б). В р-р Гриньяра (из 1,85 *г* VIII и 0,18 *г* Mg) конденсируют $C^{14}O_2$ (из 0,985 *г* $BaC^{14}O_3$, *а* 150 *μкюри*), как описано выше, выход *о*-2-метилбензилбензойной-C^{14} к-ты (XII) 100%, т. пл. 116—119°. Также из IX и X соответственно получают *о*-4-метилбензилбензойную-C^{14} к-ту (XIII), выход ~ 100%, т. пл. 127—129°, и *о*-3-метилбензилбензойную-C^{14} к-ту (XIV), выход 93%, т. пл. 101—102° (из водн. сп.). 570 *мг* XI А обрабатывают безводн. фторидом (8—10 *мл*), через 10 мин. выливают на лед, выход антрона-9-C^{14} (XV) (А) 90%, т. пл. 154—155°; из 220 *мг* XI Б получают 99% XV (Б). 150 *мг* XV А кипятят 3 часа с 1 *г* Zn-пыли, 10 *мл* 2 н. NaOH и 5 *мл* толуола, водн. слой экстрагируют бензолом, выход I 73,5%, т. пл. 214—215° (из толуола), *а* 400 *μкюри/ммоль;* из 200 *мг* XV Б получают 75 *мг* I, т. пл. 215°, а 48,6 *μкюри*/

/ммоль. 1,2 *г* XII перемешивают в 30 *мл* безводн. HF 30 мин., продукт циклизации отделяют, как описано выше, восстанавливают 5 *г* Zn-пыли, 50 *мл* 5 н. NaOH и 25 *мл* толуола (кипячение, 6 час.), выход III 0,57 *г*, т. пл. 84—85° (из CH_3OH), *а* 31 *μкюри/ммоль.* Также из 1,2 *г* XIII получают IV, после сублимации в вакууме выход 52%, считая на $C^{14}O_2$, т. пл. 204—205°, *а* 30 *μкюри/ммоль,* и из XIV получают V, выход 25%, т. пл. 204—205°, *а* 30 *μкюри/ммоль.* К р-ру CH_3MgJ (из 72 *мг* Mg и 430 *мг* CH_3J) в 10 *мл* эфира прибавляют 100 *мг* XV A в 5 *мл* бензола, кипятят 3—4 часа, охлаждают, прибавляют избыток 50 об.%-ной HCl, водн. слой экстрагируют бензолом, получают 70% II, т. пл. 77—79° (из водн. сп.), *а* 414 *μкюри/ммоль.*

Т. Шаткина

21550. **Полициклические ароматические углеводороды, меченные C^{14}. Часть II. Синтезы 1,2-бензантрацена и некоторых метилзамещенных бензантраценов-C^{14}.** Э в а н с (^{14}C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons. Part II. The synthesis of 1:2-benzanthracene and some methyl-substituted [^{14}C]-benzanthracenes. E v a n s E. A.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2790—2796 (англ.)

Синтезированы 1,2-бензантрацен-[9-C^{14}] (I), 1,2-бензантрацен-[10-C^{14}] (II), 5-метил-1,2-бензантрацен-[9-C^{14}] (III) и 9,10-диметил-1,2-бензантрацен-[9-C^{14}] (IV) из $C^{14}O_2$. 50 *г* 1-бром-2-метилнафталина (получение см. Hall, Mitchell, J. Chem. Soc., 1951, 1375), 40 *г* N-бромсукцинимида и 0,5 *г* перекиси бензоила в 100 *г* CCl_4 нагревают в токе N_2 2 часа, прибавляют 50 *мл* CCl_4, выход 1-бром-2-бромметилнафталина (V) 53 *г*, т. пл. 107—108°. 40 *г* V в 100 *мл* кипящей лед. CH_3COOH обрабатывают 20 *г* гексаметилентетрамина, нагревают ~ 30 сек., прибавляют 75 *мл* воды, выход 1-бромнафтальдегида-2 (VI) 15,5 *г*, т. пл. 117—118° (из CH_3COOH). Взаимодействием VI с C_6H_5MgBr получен 2-бензил-1-бромнафталин (VII), т. кип. 136—138°/10^{-4} *мм*, т. пл. 39—40°, $n^{21}D$ 1,6690. Из VII, Mg, CH_3J и кристаллика J_2 в эфире получен реактив Гриньяра, который карбоксилированием $C^{14}O_2$ превращают в 2-бензилнафтойную-C^{14} к-ту (VIII). Последнюю циклизуют действием безводн. HF и восстанавливают Zn + 2 н. NaOH до I, радиохим. выход 83%, т. пл. 157—158° (из CH_3OH), радиоактивность *а* 0,96 *мкюри/ммоль.* Аналогично из 1,2'-бромбензилнафталина получен II, выход 24%, т. пл. 153—154°, *а* 104 *мкюри/ммоль;* а из 1-бром-2,2'-метилбензилнафталина — III, выход 59%, т. пл. 152—153°, *а* 1,1 *ммкюри/ммоль.* VIII превращен в 1,2-бензантрон-10 (IX) (см. пред. реф.). Р-р 240 *мг* IX (*а* ~ 1 *мкюри*) в 10 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, прибавляют 6 *мл* 30%-ной H_2O_2, кипятят 5 мин., разбавляют 15 *мл* воды, выход 1,2-бензантрахинона-[9-C^{14}] (X) 200 *мг*, т. пл. 165—166° (из CH_3COOH). К р-ру CH_3MgJ (из 1,2 *г* Mg и 8 *г* CH_3J) в 15 *мл* эфира прибавляют 720 *мг* X в 5 *мл* бензола, нагревают 30 мин., оставляют на 18 час. при 2° в атмосфере N_2, выливают при 0° в р-р 12 *мл* HJ (*d* 1,7) в 35 *мл* CH_3OH, прибавляют 35 *мл* лед. CH_3COOH, осадок растворяют в 40 *мл* диоксана с 2 *мл* конц. HCl, прибавляют 8 *г* $SnCl_2$ в 30 *мл* диоксана с 20 *мл* конц. HCl, после 5 мин. кипячения р-р оставляют на 30 мин., прибавляют ~ 250 *мл* воды, выдерживают при 0° 2—3 часа, выход IV 330 *мг*, радиохим. выход 18%, т. пл. 122—123°, *а* 124 *мкюри/ммоль.* Описан синтез IV из I с таким же выходом. Приведен также синтез I из нафтальдегида-[1-C^{14}] через 1-(α-окси-2-метилбензил)-нафталин с радиохим. выходом 6% и попытка синтеза I из тетралона-1.

Т. Ш.

21551. **Полициклические ароматические углеводороды, меченные C^{14}. Часть III. Синтезы 1:2-5:6-дибензантрацена-[9-C^{14}].** К а т ч, Э в а н с (^{14}C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons. Part III. The synthesis of 1:2-5:6-[9-^{14}C] dibenzanthracene. C a t c h J. R., E v a n s E. A.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2796—2800 (англ.)

К 5 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира прибавляют по каплям (перемешивание) 25 *г* нафтальдегида-1 в 25 *мл* безводн. эфира, избыток $LiAlH_4$ разлагают водой, добавляют избыток 25 об.% H_2SO_4, эфирный р-р упаривают в вакууме, выход 1-нафтилметилового спирта (I) 22 *г*, т. пл. 63—64° (из бзл.-циклогексана). 18 *г* I в 150 *мл* C_6H_6 нагревают при 55° 2 часа с 9,5 *мл* PBr_3 + 2 капли пиридина, прибавляют лед, из органич. фракции получают 1-бромметилнафталин (II), выход 18 *г*, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). К р-ру Гриньяра (из 1,6 *г* Mg и 13 *г* II) в 100 *мл* эфира прибавляют 14 *г* 1-бромнафтальдегида-2 в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 5 час., прибавляют избыток насыщ. р-ра NH_4Cl, р-рители отгоняют в вакууме, остаток в 150 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 24 часа с 3 *г* P, 3 *г* J_2 и 25 *мл* воды, охлаждают, фильтрат нейтрализуют 10%-ным NaOH, экстрагируют эфиром, эфирный р-р извлекают петр. эфиром и хроматографируют на Al_2O_3, выход 1-бром-2,1'-нафтилметилнафталина (III) 10 *г*, т. пл. 96—97° (из петр. эф.). В р-р Гриньяра (из 0,13 *г* Mg и 1,5 *г* III) в 20 *мл* эфира конденсируют $C^{12}O_2$ (из 0,394 *г* $BaC^{14}O_3$, *а* 46 *мкюри*), выход 2,1'-нафтилметилнафтойной-1-C^{14} к-ты (IV) 98%, т. пл. 191—192° (из бзл.-циклогексана). Приведен метод получения IV из *н*-C_4H_9Li и III, выход 67%, 1,2-4,5-дибензантрацен-(9-C^{14}) (V) получают из IV по описанному методу (см. сообщение I), после хроматографии на Al_2O_3 выход V 35%, т. пл. 259—261° (из бзл.-CH_3OH). Приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-свете для V. Описаны попытки синтеза V из тетралона-1 и нафтальдегида-C^{14}.

Т. Шаткина

21552. **Синтезы меченного 6-азаурацила и 6-азатимина.** М о р а в е к (Syntheses of labelled 6-azauracil and 6-azathymine. M o r á v e k J.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1387—1388 (англ.)

Описана схема синтеза азаурацила-[4,5-C^{14}] (I) и азатимина-[4-C^{14}] (II). Щавелевую-[1,2-C^{14}] к-ту восстанавливают до глиоксиловой-[1,2-C^{14}] к-ты (III) (см. Murray и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2405); циклизацией III с тиосемикарбазоном получают тиоазаурацил-(4,5-C^{14}), который обработкой кипящей $ClCH_2COOH$ переводят в I, выход 40—50%, радиоактивность 1 *мкюри/ммоль.* Аналогично получают II из пировиноградной-[1-C^{14}] к-ты. Дополнительное кол-во I или II получают из маточных р-ров хроматографированием на целлюлозе с последующим вымыванием C_4H_9OH, насыщ. водой.

Т. Шаткина

21553 К. **Некоторые вопросы химии и токсического действия органических соединений, содержащих фосфор и фтор.** С о н д е р с (Some aspects of the chemistry and toxic action of organic compounds containing phosphorus and fluorine. S a u n d e r s B e r n a r d C h a r l e s. Cambridge, Univ. Press, 1957, XVI, 231 pp., ill., 32 sh. 6 d) (англ.)

21554 Д. **Борорганические соединения ацетилена.** Б и р р (Über organische Borverbindungen des Acetylens. B i r r K a r l-H e i n z. Diss., Naturwiss.-phil. Fak. Techn. Hochsch., Braunschweig, 1957, 32 S.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1957, B, № 17, 1315 (нем.)

См. также разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* и **рефераты:** Соединения алифатич. 20865, 21333, 22440, 22449; алициклич. 20395, 20722, 22455, 22456, 22461, 22462; ароматич. 20378, 20780, 21315, 21323, 22443, 22448, 22450—22454, 22457—22460, 22552, 22590; гетероциклич. 20379, 20422, 20781, 22442, 22444, 22445, 22447, 22464—22467, 22469—22471, 22606—22608; элементорганич. 20865, 20885, 22508, 22515, 22557

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

21555. **Новые наблюдения над окислением инозита йодной кислотой. Флери, Ле-Дизе** (Nouvelles observations sur l'oxydation de l'inositol par l'acide periodique. Fleury Paul, Le Dizet L., M-me), Bull. Soc. chim. biol., 1955, 37, № 11, 1099—1113 (франц.)

Изложены результаты опытов по окислению инозита HJO_4. Показано, что гликолевая к-та при этом образуется в меньших кол-вах, чем это было сообщено ранее (Fleury Paul, Ann. pharmac. franç., 1947, 5, 209). Найдено, что в качестве промежуточного продукта при окислении образуется глиоксиловая к-та. Это наблюдение позволяет авторам предложить новую схему выделения CO_2 во время р-ции. А. Юркевич

21556. **Конфигурация лактаминовой кислоты. Кун, Бросмер** (Die Konfiguration der Lactaminsäure. Kuhn R., Brossmer R.), Angew. Chem., 1957, 69, № 16, 534 (нем.)

D-(—)-Лактаминовая к-та (I) при р-ции с C_2H_5SH и HCl превращается в этилмеркапталь γ-лактона (II), т. пл. 124—125°, $[\alpha]^{23}D - 83°$ (c 1; CH_3OH). Левое вращение II указывает на L-расположение OH у $C_{(4)}$. Мутаротация I от $[\alpha]^{23}D - 115°$ до $-24°$ (в диметил-

```
   COOH              NHCOCH₃ OH   OH
    |                 |       |    |
HO—C — CH₂ — CH —CH — CH—CH —CH—CH₂OH  Ia
   |          |          |
   |          OH         |
   |_____O_______________|
```

сульфоксиде за 30 мин.) указывает на L-расположение OH у $C_{(2)}$. На основании имеющихся данных (РЖХим, 1958, 11406; РЖХимБх, 1958, 4103) β-I имеет строение Ia. С. Аваева

21557. **Ангидросахара. IV. 2,3-ангидро-α- и β-*D*-метилликсометилозиды. Чжан Пан, Лю Юй-тин** (内醚糖的研究. IV. 2,3-内醚-5-去氧-α-和β-D-来蘇糖甲基甙. 張滂, 劉育亭), 化學學報, Хуасюе сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 1, 68—75 (кит.; рез. англ.)

IV. Синтезирован ряд производных 2,3-ангидро-D-метилликсофуранозида (V). Смесь α-V и β-V превращают в 5-*n*-толуолсульфо-α-V, выход 61%, т. пл. 80—81°, $[\alpha]^{23,5}D + 24,5°$ (c 1,0; $CHCl_3$), и в 5-*n*-толуолсульфо-β-V, выход 78%, т. пл. 76—77°, $[\alpha]^{24,5}D - 89°$ (c 1,0; $CHCl_3$), из которой получены 5-дезокси-5-йод-α-V, выход 73,2%, т. пл. 77—78°, $[\alpha]^{24,5}D + 70°$ (c 1,0; $CHCl_3$), и 5-дезокси-5-йод-β-V, выход 71%, т. пл. 62—64°, $[\alpha]^{24,5}D - 113°$ (c 1,0; $CHCl_3$). Из последних соединений получают 2,3-ангидро-α-D-метилликсометилозид (α-VI), выход 42,3%, т. кип. 61—68°/7—8 *мм*, $[\alpha]^{19}D + 55,5°$ (c 1,0; $CHCl_3$), и (β-VI), выход 45%, т. кип. 72—82°/8—9 *мм*, $[\alpha]^{19}D - 28°$ (c 1,0; ?). В процессе исследования получены также известные 2-*n*-толуолсульфо-3,5-изопропилиден-α-D-метилксилофуранозид (α-VII), т. пл. 82—83°, $[\alpha]^{19}D + 70°$ (c 1,0; $CHCl_3$) и $+83°$ (c 1,0; $CHCl_3$), и (β-VII), т. пл. 121—122°, $[\alpha]^{19}D - 56°$ (c 1,0; $CHCl_3$) и $-50°$ (c 1,0; $CHCl_3$). При гидролизе α-VII выделен 2-*n*-толуолсульфо-α-D-метилксилофуранозид, т. пл. 93—94°, $[\alpha]^{19}D + 120°$ (c 0,5; $CHCl_3$). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 14595. Резюме авторов

21558. **Некоторые производные D-глюкозамина и жирных кислот. Иноуэ, Онодера, Китаока, Хирано** (Some fatty acid derivatives of D-glucosamine. Inouye Yoshiyuki, Onodera Konoshin, Kitaoka Shozaburo, Hirano Shigehiro), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4722—4724 (англ.)

Из D-глюкозамина (I) и ангидридов (II) и хлорангидридов (III) предельных жирных к-т с четным числом C-атомов получены N-ацил-D-глюкозамины (IV) и N-ацилтетра-O-ацил-D-глюкозамины (V): А — действием II на I в CH_3OH; Б — действием смешанного уксусно-масляного ангидрида на I в CH_3OH; В — действием III в NaOH на I в воде; Г — из II и I в C_5H_5N; Д — из II и хлоргидрата I (VI) в C_5H_5N; Е — из III и VI в C_5H_5N и $CHCl_3$; Ж — из III и I в C_5H_5N и $CHCl_3$; З — из II и IV в C_5H_5N; И — из III и IV в C_5H_5N и $CHCl_3$. Получены следующие соединения (в-во, метод получения, выход в %, т. пл. °C, $[\alpha]D$): IV, N-ацетил, А, колич., 208, +40,5° (вода); N-бутироил, А, Б, колич., 212, +149° (C_5H_5N); N-каприлоил, А, В, колич., 215, +129° (C_5H_5N); N-капроил, А, колич., 217—218, +114° (C_5H_5N); N-каприноил, А, В, колич., 212—213, +100° (C_5H_5N); N-лауроил, А, В, колич., 208—209, +98° (C_5H_5N); N-миристоил, А, В, колич., 198, +79° (C_5H_5N); N-пальмитоил, А, В, колич., 202—203, +79° (C_5H_5N); N-стеароил, А, В, колич. 194—195, +78° (C_5H_5N); V-пентаацетил, Д, З, —, 138—139, +92° (хлф.); пентабутироил, Г, З, 71, сироп. +30° (хлф.); пентакапроил, Г, Ж, И, 63, сироп, +23° (хлф.); пентакаприлоил, Ж, И, —, сироп, +21° (хлф.); пентакапринoил, Ж, И, 23, 97—100, +9° (хлф.); пенталауроил, Ж, 40, 97—98, +14° (хлф.); пентамиристоил, Е, 74, 82—83, +8° (хлф.); пентастеароил, Е, 66, 75—76, +9° (хлф.), N-ацетилтетра-O-каприноил, И, —, сироп, +17° (хлф.); N-каприноилтетра-O-ацетил, З, —, сироп, +51° (хлф.): N-ацетилтетра-O-лауроил, И, 88, 84—86, +10° (хлф.); N-ацетилтетра-O-пальмитоил, И, 92, 80—84, +16° (хлф.); N-каприноилтетра-O-пальмитоил, И, 90, 63—64, +14° (хлф.); N-стеароилтетра-O-каприноил, И, —, 53—54, +12° (хлф.). А. Юркевич

21559. **Изучение аминогексоз. IV. N-дезацилирование гидразином и дезаминирование азотистой кислотой — ключ к структуре аминополисахаридов. Мацусима, Фудзии** (Studies on aminohexoses. IV. N-Deacylation with hydrazine and deamination with nitrous acid, a clue to the structure of aminopolysaccharides. Matsushima Yoshio, Fujii Noriko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 48—50 (англ.)

Установление 2 : 5-ангидроманнозной структуры дифенилгидразона, полученного из продуктов дезаминирования хитозана, указывает на наличие хитозы в этих продуктах, на основании чего авторы предлагают схему процесса дезаминирования, при котором происходит внутримолекулярная перегруппировка и образование очень лабильных 2 : 5-полуацеталей. Для деацилирования амидных групп в полисахаридах был применен метод гидразинолиза (Akabori и др., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 214). 4,57 *г* Ва-хондроитинсульфата нагревают с 11,1 г безводн. гидразина (10 час., 100°), избыток последнего удаляют в вакууме, растворяют в 20 *мл* воды, очищают диализом, из р-ра получено 0,5 *г* в-ва; к 0,4 *г* его в 4,6 *мл* воды добавляют р-р 0,87 *г* $AgNO_2$ и 3,4 *мл* 1 н. HCl, выдерживают (24 часа, 20°), осаждают Ag^{+} и разлагают избыток HNO_2 мочевиной, доводят pH до 5,8, р-р концентрируют и хроматографируют на бумаге с р-рителем бутанол-спирт-вода-уксусная к-та (35 : 35 : 30 : 10). Хроматограммы проявляются реактивами кетоз-резорцин-HCl и мочевина-HCl, что указывает на 2 : 5-ангидрогексозную структуру образовавшихся в-в. Сообщение III см. РЖХим, 1955, 9558. Л. Шахновский

21560. **Синтез некоторых β-D-тиогалактозидов. Хельферих, Тюрк** (Synthese einiger β-D-Thiogalaktoside. Helferich Burckhard, Türk

Dietmar), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2216—2219 (нем.)

Описан синтез β-D-тиогалактозидов (I) из ацетобромгалактозы (II) и меркаптидов калия в метаноле. Образующийся в результате р-ции тетраацетил-I (III) омыляли действием CH_3ONa (IV) в абс. CH_3OH и получили I. Из $CH_3S^{35}K$ получен метил-β-D-S^{35}-тиогалактозид (V). Растворяют 0,01 моля K в 5 *мл* абс. спирта, прибавляют 0,011 моля меркаптана, смешивают с 0,01 моля II, отделяют KBr, фильтрат выпаривают в вакууме и полученный II обрабатывают 20 *мл* абс. CH_3OH, в которых растворены 2 капли 2 н. IV (20 час., ~20°); после отгонки р-рителя в вакууме получают I. Получены следующие в-ва (в-во, выход в %, т. пл. в °C, [α]*D*): *н*-пропил-III, 80, 81, —13,3° (хлф.); *н*-пропил-I, 84, 94—94,5, —30,1° (вода); *н*-бутил-III, 80—85, сироп, —; *н*-бутил-I, колич., 95,5, —28,2° (вода); *н*-гексил-I, колич., 96, —37,3° (CH_3OH); изопропил-I, 84, 109,5—110,5, —31,4° (вода); бензил-III, —, 97,5—98,4, —81,6° (хлф.); бензил-I, 80, 115—115,5, —126,8° (вода); β-фенилэтил-III, —, 53,5—56°, —19,2° (хлф.); β-фенилэтил-I, —, 108°, —32,2° (CH_3OH); циклогексил-I, —, 107,5—108,5, —39,6°; метил-β-D-S^{35}-III, 70, 104—106°, —; V, 95, 170—173° —.

А. Юркевич

21561. **Синтез некоторых тиоглюкуронидов.** Хельферих, Тюрк, Штёбер (Die Synthese einiger Thioglucuronide. Helferich Burckhardt, Türk Dietmar, Stoeber François), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2220—2224 (нем.)

Действием меркаптидов калия (I) на метиловый эфир ацетобромглюкуроновой к-ты (II) получены, после омыления, β-D-тиоглюкурониды (III). Схема превращений: I + II → метиловый эфир триацетил-β-D-тиоглюкуронида (IV) + CH_3ONa → III. Методику см. пред. реф. Получены следующие в-ва (в-во, выход в %, т. пл. в °C, [α]*D*): метил-IV, 67, 118—119°, —21,8° (хлф.); метил-III, 79, 135,5—136,5°, —57,5° (вода); этил-IV, 60, 106—107, —38° (хлф.); этил-III, 48, 154—155,5, —90,4° (вода); пропил-IV, 40, 95—96, —42,2° (хлф.); пропил-III, 70, 136—139, —84,9° (вода); изопропил-IV, 37, 110—115°, —36,9° (хлф.); фенил-IV, 79, 119,5—120, —22,2° (хлф.); фенил-III, 60, 159, —90,9° (вода); β-оксиэтил-IV, 62, 132,5°, —46,4° (хлф.).

А. Юркевич

21562. **О селективном окислении меркапталей глюкозы.** Готье, Ваниског (Sur l'oxydation sélective des mercaptals du glucose. Gauthier Bernard, Vaniscotte Christian), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 30—35 (франц.)

Синтезированы меркаптали глюкозы: этилен (Iа), 3-оксипропилен-1,2 (Iб), бис-(2-фенилэтил) (Iв), диоктил (Iг) из соответствующих тио- и дитиоспиртов. Окисление I посредством H_2O_2 приводит к образованию дисульфоксидов, $KMnO_4$-дисульфонов. Действие Br_2 приводит к элиминированию циклич. дисульфидов и освобождению альдегидной группы. Обработкой $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N из Iа—г получены пентаацетаты Iа, Iв, Iг (IIа, IIв, IIг) и гексаацетат Iб (IIб). Iа с $(C_6H_5CO)_2O$ в C_5H_5N дал пентабензоил-Iа (III). Из 1,2-дихлорэтана и тиомочевины получен дихлоргидрат изотиурониевого производного этандитиола, т. пл. 290°, давшего при гидролизе смесь этандитиолагликоля (IV) и 3-тиапентандитиола-1,5. Из гликоля по методу Франка и Смита (Frank R. L., Smith P. V., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2103) IV получен с выходом 49%, т. кип. 94°/190 *мм*, 108°/301 *мм*. Аналогично из фенилэтилового спирта — 2-фенилэтантиол-1, выход 65%, т. кип. 105°/23 *мм*, а из октилового спирта — 70% октантиола-1, т. кип. 94,4—94,6°/25 *мм*. К р-ру 0,1 моля глюкозы (V) в 20 *мл* конц. HCl, прибавляют 0,1 моля меркаптана (в случае Iв 0,2 моля, в случаях Iа 2 *г* $ZnCl_2$, а Iг 1 *г* $ZnCl_2$ и 2 *г* $CaCl_2$) и перемешивают от 2 до 5 час. при 10—15°; получают (указаны в-во, выход в %. т. пл. °C (из сп.), [α]*D* (т-ра измерения, р-ритель), Iа, 50, 143, —10,56 (18°, вода); Iб, 56, 155—156, +13,22 (19° CH_3COOH); Iв, 20, 140,9—114, +5,31 (19° CH_3COOH); Iг 27, 113,8—114, +4,10 (CH_3COOH). Ацетаты и бензоаты (даны в-во, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{19}D$ (хлф.)): IIа, 98, 100,9—101, +5,03; IIб, 96, 101,3—101,5, +25,05; IIв, 95, —, —; IIг 97, —, —; III, —, 174,5—175,5, +26,18 (ацетон). К р-ру 2 *г* дибензилмеркапталя в смеси 20 *мл* CH_3COOH и 20 *мл* диоксана прибавляют 30%-ную H_2O_2, некоторое время перемешивают, затем нагревают до кипения, после чего выливают в воду; выход 1,1-бис-(фенилметансульфинил)-1-дезоксиглюкозы 28%, т. пл. 215—217° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +55,55° (CH_3COOH). Р-р 1 *г* Iг в 12 *мл* CH_3COOH обрабатывают 5%-ным р-ром $KMnO_4$ и получают 66% 1,1-ди-(октансульфонил)-1-дезоксиглюкозы, т. пл. 151—152,2° (из сп.), $[\alpha]^{17}D$ +5,47° (CH_3COOH), из Iв образуется 61% моносульфоксида Iв, т. пл. 165,1—165,3° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +38,83° (CH_3COOH), аналогично из IIа образуется моносульфоксид IIа, выход 49%, т. пл. 150—150,2° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ +1,59 (хлф.). К р-ру 1 *г* IIа в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют 4 *мл* воды и Br_2, до постоянного желтого окрашивания, образовавшийся дисульфид отделяют с помощью $Pb(CH_3COO)_2$, и выделяют 67% альдегида 2,3,4,5,6-пентаацетата V, т. пл. 116,9—117,1°.

А. Юркевич

21563. **Исследование некоторых производных цианамида. 47. Синтез соединений гуанидинов и их производных. IX. Синтез 2-амино-D-аработетраоксибутил-4-изоимидазола.** Ода, Кавано (グアニジン化合物の合成的研究. 第9報. D-グルコサミンのグアニジン化による 2-アミノ-D-アラビノテトラヒドロキシブチル-4-イソイミダゾール鹽の理成. 大戸敬二郎, 河野賢太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 17—21 (японск.)

Изучена р-ция гуанидирования глюкозамина (I). При использовании S-метилизотиомочевины р-ция не проходит. Хлоргидрат I реагирует с 1,5 моля цианамида в водн. р-ре при pH 7 (добавка 5,6 н. NaOH) при 60° (7 час.) с образованием 2-амино-D-аработетраоксибутил-4-изоимидазола (II), выход 38%; пикрат, т. пл. 180° (разл.); хлоргидрат, т. пл. 178° (разл.), $[\alpha]^{12,5}D$ —26,49° (*c* 2,392); нитрат, т. пл. 137° (разл.), $[\alpha]^{17}D$ —29,23° (*c* 9,283). При 30° (72 часа) р-ция не проходит; при pH 5,8 (80°, 5 час.) или pH 8,3 (55—60°, 5 час.) выход II значительно снижается; р-ция проходит также в отсутствие щел. добавки непосредственно с хлоргидратом I (Iа) (30°, 792 часа или 80°, 5 час.), по-видимому, за счет легкого гидролиза Iа, однако выходы II малы (3,5 соответственно 12,7%). Вопреки данным Миллера (J. Chem. Soc., 1949, 2722) при кипячении 1 моля Iа с 2 молями цианамида в 60%-ном спирте в течение 5 час. образуется не N'-D-глюкозилбигуанид (III), а O-этилизомочевина (IV); пикрат, т. пл. 186° (разл.); сульфат, т. пл. 166° (разл.); O-метилизомочевина (V); пикрат, т. пл. 192° (разл.); сульфат, т. пл. 168° (разл.), и II; пикрат, т. пл. 189—190°, выделенный Миллером, является не пикратом III, а по-видимому, пикратом IV или V. Сообщ. VIII см. РЖХим, 1958, 8156.

Л. Яновская

21564. **О дубильных веществах сосновой коры. V. Окислительное расщепление глюкозида «E».** Грасман, Эндрес, Брокхаус, Меркле (Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde. V. Oxydative Spaltung des Glucosides «E». Grassmann Wolfgang, Endres Horst, Brockhaus Rudolf, Merkle Kurt), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2416—2422 (нем.)

Обе молекулы глюкозы, содержащиеся в глюкозиде «E», из дубильного в-ва сосновой коры связаны с двумя из пяти ароматич. OH-групп, расположенными в двух ароматич. ядрах, разделенных стильбеновой двойной связью. Окислительное расщепление стильбеновой

связи показывает, что одно из ароматич. ядер входит в состав производного протокатеховой к-ты, в котором глюкоза связана с OH при $C_{(3)}$. Доказано, что в аглюконе $C_{18}H_{16-18}O_5$ все 5 OH обладают фенольным характером. При обработке «Е» CH_2N_2 образуется триметокси-«Е» (I), при действии динитрофторбензола (ДНФБ) — *трис*-динитрофенил-«Е» (II). Кислотный гидролиз II с последующей обработкой CH_2N_2 дает *трис*-динитрофенилдиметоксиаглюкон (III). Обработка гидролизата I ДНФБ дает триметокси-*бис*-динитрофенилаглюкон (IV). При окислении $KMnO_4$ из III получают $(C_6H_3(NO_2))_2$-$C_{10}H_{6-8}O_3$ $(CH_3)(COOH)$ (V) и 4-(динитрофенил)-ваниллиновую к-ту (VI). Из II в этих условиях образуются $(CH_3)_2C_{10}H_{6-8}O_3(C_6H_3(NO_2))_2$-(COOH) (VII) и 3-(динитрофенил)-изованиллиновая к-та (VIII). 10 *г* сырого «Е», освобожденного от этилацетата, растворяют в 10 *мл* воды (100°), пропуская ток CO_2, содержащего следы SO_2, охлаждают, вводят кристаллик чистого «Е», осадок смешивают с водой (0°), центрифугируют (0°), выход кристаллич. «Е» 35,2%, т. пл. 227°. К р-ру 1 *г* «Е» в 20 *мл* теплой воды прибавляют 150 *мл* 1%-ного р-ра ДНФБ в спирте и 30 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$; через 3 часа промывают осадок лед. CH_3COOH и спиртом, выход II 80%, т. пл. 155° (из этилацетата-сп.). 1 *г* II растворяют в 500 *мл* лед. CH_3COOH (при нагревании), прибавляют 450 *мл* 2,5%-ной HCl (к-ты), нагревают 3 часа, выход *трис*-динитрофтор-аглюкона 99% (IX), аморфный. Обработкой р-ра 1 *г* IX в 100 *мл* тетрагидрофурана 100 *мл* эфирного р-ра CH_2N_2 [из 10 *г* NH_2CONCH_3 (NO)] получают III, выход 95,3%, т. пл. 200—210° (разл.). К р-ру 500 *мг* III в 300 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют р-р 500 *мг* $KMnO_4$ в 300 *мл* лед. CH_3COOH, через 10 мин. разрушают MnO_2 и $KMnO_4$ пиросульфитом натрия, прозрачный р-р выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют 10 *мл* 25%-ной HCl и исчерпывающе извлекают последовательно эфиром, этилацетатом, диоксаном; соединенные экстракты выпаривают в вакууме, остаток сушат над KOH, выход 500 *мг*. Продукт окисления разделяют на компоненты хроматографией на целите или на основе различной растворимости компонентов. Выделены: VI, выход 79,4%, т. пл. 185° (из хлф.), и V, выход 73%, т. пл. 112° (из этилацетата). 600 *мг* I растворяют в 125 *мл* CH_3OH, гидролизуют кипячением (5 час.) (без доступа O_2) с 15 *мл* 10%-ной HCl; выпариванием р-ра получают триметоксиаглюкон (X), выход 97%, стекловидная красная масса. К р-ру 370 *мг* X в 50 *мл* спирта прибавляют р-р 1,5 *г* ДНФБ в 150 *мл* спирта, 50 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, через 3 часа разбавляют 300 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, осадок промывают водой, переосаждают водой из 40 *мл* ацетона, выход IV 86%, т. пл. 158° (из ацетона). IV окисляют в тех же условиях, что и III, получают VIII, выход 79,9%, т. пл. 160° (из эф.), и VII, выход 94%, аморфный. Ацетилирование X $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N дает триметоксидиацетилаглюкон, выход 68,6%, аморфный. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 11504. Е. Алексеева

21565. **Строение глюкофруктана из клубней гавайского растения «ti» (*Cordyline terminalis*). Богс, Смит** (The constitution of the glucofructan of the tuber of the hawaiian «ti» plant (*Cordyline terminalis*). Boggs L. A., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1880—1885 (англ.)

Изучено строение глюкофруктана (I), $[\alpha]^{28}D$ — 37° (*c* 1,0; вода), выделенного из клубней гавайского растения «ti» (*Cordyline terminalis*). Показано, что в I на 13 остатков D-фруктофуранозы (II) приходится один остаток D-глюкопиранозы (III). После гидролиза метилированного I выделены 4 моля 1,3,4,6-тетраметил-D-фруктозы, 2 моля 1,3,4-триметил-D-фруктозы, 5 молей 3,4,6-триметил-D-фруктозы, 2 моля 3,4-диметил-D-фруктозы и 1 моль 2,3,4-триметил-D-глюкозы. Авторы предлагают структуру I: A—6-(III)-1 — 2-(II)-1 — A, где A = — 2-(II)-6 — 2-(II)-6 — 2-(II)-1 — 2-(II)-1 — 2-(II)-1 — 2-(II). А. Юркевич

21566. **Углеводы *Gramineae*. IX. Строение глюкофруктана эндосперма пшеницы. Монтгомери, Смит** (The carbohydrates of gramineae. IX. The constitution of a glucofructan of the endosperm of wheat (Triticum vulgare). Montgomery R., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 446—450 (англ.)

Глюкофруктаны (I), выделенные из пшеничной муки экстракцией 70%-ным спиртом, после инактивации фермента кипячением с 82%-ным спиртом очищены через комплексы с $Ba(OH)_2$ и ацетилированы. Дезацетилированием выделен I с $[\alpha]D + 21°$ (вода). При гидролизе I получена D-глюкоза (12,5%) и D-фруктоза (87,5%). Легкость гидролиза указывает на фуранозную форму D-фруктозы. Ацетат I метилировали диметилсульфатом в среде 30%-ного NaOH, затем $CH_3J + Ag_2O$, полученный продукт ($[\alpha]^{25}D$ — 36° (ацетон), OCH_3 45,3%) гидролизовали. Хроматографически (на целлюлозе-гидроцеллюлозе) выделены 3,4-диметил-D-фруктоза (II), 1,3,4-триметил-D-фруктоза (III), 1,3,4,6-тетраметил-D-фруктоза (IV) и 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза (V) в мол. отношениях II : III : IV : V = 2 : 3 : 3 : 1. Так как I не редуцирует, то ему можно приписать строение цепочки фруктофуранозных остатков (ФФО), соединенных в положении β-2 → 6, заканчивающейся остатком сахарозы. К четным ФФО в положении I → β-2 присоединены по одному ФФО. Сообщение VIII см. РЖХимБх, 1957, 24982. Л. Михайлова

21567. **Строение внеклеточного полисахарида *Aerobacter aerogenes* A3 (S1) (*Klebsiella* тип 54). Аспиналл, Джеймисон, Уилкинсон** (The structure of the extracellular polysaccharide of *Aerobacter aerogenes* A3(S1) (*Klebsiella* Type 54). Aspinall G. O., Jamieson R. S. P., Wilkinson J. F.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3483—3487 (англ.)

Продолжено изучение внеклеточного полисахарида (I) из *Aerobacter aerogenes* A3 (S1). При частичном гидролизе I получена целлобиоза, что подтверждает наличие в нем 1,4-β-глюкозидной связи. Из метилированного по методу Фир и Мензеса (Fear and Menzies, J. Chem. Soc., 1926, 937) I после гидролиза и хроматографирования на целлюлозном порошке получены вымыванием смесью бензина с бутанолом-1, насыщ. водой (7 : 3), затем бутанолом-1, насыщ. водой, и, наконец, водой 9 фракций, из которых выделены: 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза, 2,3-диметил-L-фукоза, неописанная 3,5-диметил-L-фукоза (II), 2-метил-L-фукоза, кроме того, обнаружены следы 2,3,4-триметил-D-глюкозы, 2,3,6-триметил-D-глюкоза. 2,6- и 3,6-диметил-D-глюкоза, 2- и 3-метил-D-глюкоза. Найдена фракция уроновых к-т, которые не могли быть идентифицированы последующим восстановлением $LiAlH_4$. Высказано предположение, что I является высокоразветвленным полисахаридом с боковыми цепями, присоединенными к остаткам фукозы в положении 3 и 4 (или 5). При окислении I $NaJO_4$ образуется 1 моль HCOOH на 3 остатка сахара, что указывает на большое содержание невосстанавливающих концевых групп или остатков D-глюкозы (III), связанных 1,6-глюкозидной связью. Культуру выращивали на среде, содержавшей III в качестве единственного источника C (pH 7,3), и выделили I по ранее описанному методу (см. РЖХим, 1955, 14718). II выделена из 4-й фракции, т. пл. 118—121°, $[\alpha]^{20}D$ — 100° → —69° (24 часа постоянное; *c* 0,42; вода); окислением II получен 6-дезокси-3,5-диметилгексонолактон (IV), сироп, $[\alpha]D$ 20 + 66° → +51° (7 дней постоянное; *c* 0,66; вода); IV был превращен в некристаллизующийся амид, который дал положительную р-цию Веермана. А. Юркевич

21568. Линалилхлорид и его свойства. Пигулевский Г. В., Бакина Л. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 816—817

Действием PCl_3 на природный *d*-линалоол (I) при —4° выделен линалилхлорид (II), т. кип. 79—80°/6 *мм*, $[\alpha]D$ —4,7°, $n^{16}D$ 1,4777, d_4^{20} 0,9368. Нитрозат II получен при действии на охлажд. до —16° смесь 1 *г* I, 1 *г* этилнитрита и 1 *г* CH_3COOH 2 *мл* р-ра HNO_3 в CH_3COOH (1 : 1), т. пл. 109° (из хлф.-петр. эф.). К р-ру 21,6 *г* II в 135 *мл* спирта при охлаждении добавляют р-р 23,8 *г* $AgNO_3$ в 66 *г* водн. 64%-ного спирта, фильтруют, фильтрат нейтрализуют $NaHCO_3$. После перегонки получают 8,66 *г* *l*-линалоола (III), т. кип. 68—70°/3 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ —3,93°, $n^{16}D$ 1,4630, d_4^{20} 0,8664. Приведены данные о спектрах комб. расс. II и III. Ж. Красная

21569. О дегидратации под каталитическим влиянием щелочей. I. Новый метод получения алифатических 1,3-диенов терпенового ряда. Олофф (Zur basenkatalysierten Dehydratisierung, I. Eine neue Methode zur Darstellung aliphatischer 1.3-Diene der Terpenreihe. Ohloff Günther), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1554—1559 (нем.)

При дегидратации в присутствии KOH 3,7-диметилоктадиен-3,6-ол-1 (I) 3-метилен-7-метилоктен-6-ол-1 (II), 3-метилгераниол (III) и 3,7-диметил-6-метиленоктен-2-ол-1 (IV) дают соответственно аллооцимен (V), мирцен (VI), 3-метилмирцен (VII) и 3,6-диметилен-7-метилоктен-1 (VIII). VI получают также дегидратацией гераниола. Диеновая конденсация VII и VIII с винилметилкетоном (IX) приводит к 4-(3′,4′-диметилпентил-1′)-1-ацетилциклогексену-3 (X) и к 4-(3′-метилен-4′-метилпентил-1′)-1-ацетилциклогексену-3 (XI). Одну часть дегидратируемого спирта в 2 частях CH_3OH добавляют в стальном реакторе со скоростью 80 капель/мин. к 2 частям нагретого до 200° KOH, отгоняя продукт р-ции с такой же скоростью в токе N_2. Дистиллат разгонкой разделяют на углеводородную и спирт. фракции, последнюю используют для вторичной дегидратации. Этим путем получены: из (30 *г*) — V, выход 79,4%, т. кип. 73—75°/14 *мм*, d_4^{20} 0,8090, $n^{20}D$ 1,5390; из II (30 *г*) — VI, выход 86,8%, т. кип. 64—65°/14 *мм*, d_4^{20} 0,7903, $n^{20}D$ 1,4700; из III (20 *г*) — VII, выход 67%, т. кип. 70°/9 *мм*, d_4^{20} 0,8100, $n^{20}D$ 1,4608; из IV (70 *г*) — VIII, выход 71%, т. кип. 70°/10 *мм*, d_4^{20} 0,8028, $n^{20}D$ 1,4640. Аддукт V с малеиновым ангидридом (XII) имеет т. пл. 83—84°; аддукт VI с XII, т. пл. 35°; дикарбоновая к-та, т. пл. 130° (из петр. эф.); VII и VIII дают с XII некристаллич. аддукты. 12 *г* VII и 7 *г* IX нагревают в присутствии фенил-β-нафтиламина в закрытом сосуде 3 часа до 150°. Разгонкой выделяют X, выход 10 *г*, т. кип. 136°/0,7 *мм*, d_4^{20} 0,9255, $n^{20}D$ 1,4874; семикарбазон, т. пл. 169°. Аналогично из 16 *г* VIII и 10 *г* IX получают XI, выход 13 *г*, т. кип. 130—131°/2,5 *мм*, d_4^{20} 0,9225, $n^{20}D$ 1,4850; семикарбазон, т. пл. 145°; фенилсемикарбазон, т. пл. 89,5°. Смесь 60 *г* 3,6,7-триметилгептадиен-1,7-ола-3, 40 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *г* лед. CH_3COOH кипятят 6 час. Разгонкой выделяют 20 *г* неочищ. VII и 30 *г* ацетата III, т. кип. 78—85°/0,5 *мм*. Омылением последнего получают III, т. кип. 76—77°/0,3 *мм*, d_4^{20} 0,8895, $n^{20}D$ 1,4805. Аналогично из 100 *г* 6-метилен-3,7-диметилгептен-1-ола-3 получают 31 *г* VIII и 52 *г* IV, т. кип. 75,5—77°/0,3 *мм*, d_4^{20} 0,8784, $n^{20}D$ 1,4727. В условиях щел. дегидратации спиртов VI не изменяется. Л. Бергельсон

21570. О побочных продуктах при синтезе сопряженных диенонов из третичных этинилкарбинолов и ацетоуксусного эфира. Нав, Ардицио, Вольф (Sur les produits secondaires de la préparation de diénones conjuguées à partir d'éthynyl-carbinols tertiaires et d'esters acétylacetiques. Naves Yves-René, Ardizio Pierre, Wolf Bertrand), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 19, 2393—2396 (франц.)

При синтезе псевдоионона из дегидролиналоола и ацетоуксусного эфира (см. РЖХим, 1956, 6733, 78221) образуется побочно 1-метил-3-изопропилиден-2-(2′-кетобутил)-циклопентен-1 (I), выход 23%, т. кип. 78—79°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,48290, d_4^{20} 0,9176; семикарбазон, т. пл. 137,5—138°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 88—89°. Строение I подтверждено озонолизом, ИК- и УФ-спектрами, каталитич. гидрированием (PtO_2, этилацетат, 20°, 730 *мм*) до дигидрокетона, т. кип. 89—90°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,46848, d_4^{20} 0,9034; семикарбазон, т. пл. 139,5—140°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 94—96°; восстановлением семикарбазона I по Кижнеру до углеводорода $C_{13}H_{22}$, т. кип. 57—58°, $n^{20}D$ 1,46870, d_4^{20} 0,8307, гидрирование которого (PtO_2, CH_3COOH, 60°, 730 *мм*) привело к 1-метил-3-изопропил-2-*н*-бутилциклопентану (II), т. кип. 66°/1,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,44552, d_4^{20} 0,8086; восстановлением I (PtO_2, CH_3COOH, 60°, 730 *мм*) до насыщ. спирта, дегидратацией его в $C_{13}H_{24}$, т. кип. 56—57°/1,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,45603, d_4^{20} 0,8224, посредством $KHSO_4$ и гидрированием последнего (PtO_2, этилацетат, 20°, 730 *мм*) с образованием II. Строение II подтверждено его встречным синтезом по схеме: конденсация *н*-C_4H_9MgBr со смесью *цис*- и *транс*-дигидрокамферфоронов, дегидратация полученного *трет*-спирта посредством $KHSO_4$ в 1-метил-3-изопропил-2-*н*-бутилциклопентен-1 и гидрированием последнего. 2-*н*-пропилпарамeнтан, т. кип. 68—70°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,45202, d_4^{20} 0,8228, полученный аналогичным образом из смеси *цис*- и *транс*-карвоментонов отличается от II. Аналогично II при синтезе псевдоирона образуется 1,3-диметил-3-изопропилиден-2-(2′-кетобутил)-циклопентен-1 (III), выход 16%, т. кип. 88—89°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,48640, d_4^{20} 0,9239; характеризован ИК-спектром; семикарбазон, т. пл. 148—149; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 107—109°; дигидрокетон, т. кип. 95—96°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,47412, d_4^{20} 0,9082; семикарбазон, т. пл. 152,5—154°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 107,5—109°; восстановлением семикарбазона III по Кижнеру получен 1,3-диметил-3-изопропилиден-2-бутилциклопентен-1, т. кип. 60°/1,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,47388, d_4^{20} 0,8433; каталитич. гидрирование последнего привело к $C_{14}H_{28}$, т. кип. 75—76°/2,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,45515, d_4^{20} 0,8286. При синтезе 9-метилпсевдоирона получен 1,3-диметил-3-изопропилиден-2-(2′-кето-2′-метобутил)-циклопентен-1, т. кип. 96—97°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,48802, d_4^{20} 0,9265; семикарбазон, т. пл. 152—153°. При использовании для р-ции смеси циклогексилиден-γ-пропилэтинилметилкарбинола и циклогексенил-γ-пропилэтинилметилкарбинола получен 1-метил-3-гексенил-2-(2′-кетобутил)-циклопентен-1 (IV), насыщ. спирт из него (PtO_2, CH_3COOH, 60°, 729 *мм*), т. кип. 140—141°/2,4 *мм*, $n^{20}D$ 1,48880, d_4^{20} 0,9445; соответствующий кетон, семикарбазон, т. пл. 142—143°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 51—52°. IV не дегидратируется кислыми агентами; бромид (PBr_3, пиридин), т. кип. 120—125°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,49980, d_4^{20} 1,1177; не дегалогенируется полностью металлами. Л. Яновская

21571. Синтез *dl*-пиперитона из ацетоуксусного эфира. Мисрок, Черч (Synthesizing *dl*-piperitone from ethyl acetoacetate. Misrock S. Leslie, Church James M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 822—824 (англ.)

Синтезирован *dl*-пиперитон (I) по следующей схеме: алкилированием ацетоуксусного эфира $(CH_3)_2CHBr$ в присутствии C_2H_5ONa получают α-изопропилацетоуксусный эфир (II), выход 40—50%, т. кип. 98°/20 *мм*. II (0,4 моля) взаимодействием (~12 час. при кипении) с 1,3-дихлорбутеном-2 (0,4 моля) и 7,43 *г* Na в виде 50%-ной дисперсии в изооктане превращают в α-изопропил-α-(γ-хлоркротил)-ацетоуксусный эфир, который при кипячении с конц. H_2SO_4 в р-ре C_6H_6-

октан дает I, выход 0,15 моля (40%, считая на II), т. кип. 232—233°/768 *мм*. Восстановлением I (0,3 моля) Na (56 *г* в виде 50%-ной дисперсии в *изо*-C_9H_{19}) в диизопропилкарбиноле (1,6 моля) получают ментол (III), содержащий ~ 77% *dl-изо*-III и ~ 23% *dl*-III. Описана технологич. схема синтеза I. С. Кустова

21572. **Органические реакции, катализируемые светом. 6. Изомеризация некоторых диенонов. Бюхи, Ян** (Light-catalyzed organic reactions. 6. The isomerisation of some dienones. Büchi G., Yang N. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79, № 9**, 2318—2323 (англ.)

При облучении ртутной лампой малой интенсивности *транс*-β-ионон (I) переходит в пирановое соединение (II) и в спирокетон (III). В тех же условиях псевдоионон и 6-метилгептадиен-3,5-он-2 полимеризуются, а *транс-транс*-кротонилиденацетон (IV) изомеризуется в 5,6-*цис*-гептадиен-3,5-он-2 (V). При каталитич. гидрировании II переходит в тетрагидропроизводное (VI), идентичное с в-вом, синтезированным ранее иным путем (Stoll M. и др., Helv. chim. Acta, 1950, 33, 900, 1502). С семикарбазидом II дает семикарбазон (VII) *цис*-β-ионона (VIIa). В присутствии J_2 II изомеризуется в I. При озонировании III образуются CH_2O и 2,2-диметиладипиновая к-та (VIII); авторы считают, что разрыв циклопропанового кольца III происходит не в процессе озонирования, а при обработке озонида H_2O_2. В кислой среде III изомеризуется в ионен (IX). При каталитич. гидрировании III присоединяет $3H_2$; при окислении III $C_6H_5CO_3H$ расходуется 1 моль окислителя. Авторы считают, что первой стадией фотохим. изомеризации I является его обратимое превращение в VIIa. Р-р 24 *г* I в 600 *мл* спирта облучают ртутной лампой в кварцевой аппаратуре (35—40°, 48 час.), р-ритель удаляют в вакууме, остаток перегоняют, т. кип. 35—60°/0,05 *мм*. Разгонкой объединенного дистиллата из 5 аналогичных опытов на колонке выделяют II, выход 30%, т. кип. 70—71°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4992. Разгонкой вышекипящей фракции из 6 аналогичных опытов (облучение по 72 часа) выделяют 8,4 *г* III, т. кип. 81—82°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4860; семикарбазон, т. пл. 170—171° (из сп.); фенилсемикарбазон, т. пл. 144—145° (из сп.). Спирт. р-р 22 *г* II освещают, как указано выше (35°, 46 час.). Разгонкой на колонке выделяют непрореагировавший II (4,6 *г*), 3,5 *г* III и 4,4 *г* I. Р-р 2 *г* II и 0,1 *г* J_2 в 40 *мл* C_6H_6 выдерживают 2 часа при 20°. Получают I, выход 1,2 *г*. 1,9 *г* II гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH. После фильтрования продукта р-ции через Al_2O_3 (в петр. эф.) выделяют VI, выход 1,56 *г*, т. кип. 45—48°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,4714. Взаимодействием 4 *г* II с ацетатом семикарбазида в CH_3OH в присутствии O_2 (24 часа) получают VII, т. пл. 184—185° (из водн. CH_3OH). Смесь 3,6 *г* VII и 3,6 *г* фталевого ангидрида подвергают перегонке с паром. Из дистиллята выделяют II, выход 0,7 *г*. При длительном стоянии на воздухе II переходит в в-во $C_{13}H_{22}O_3$ (X), т. пл. 130° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Р-р 240 *мг* III в 80%-ном водн. CH_3OH, содержащем 0,4 *г* H_2SO_4, кипятят 1 час. 30 мин. Хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют IX, т. кип. 48—50°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5205. 1 *г* III гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (12 час.), продукт р-ции окисляют CrO_3 в CH_3COOH до *цис*-тетрагидроионона; семикарбазон, т. пл. 173—174°. 1 *г* III озонируют в среде CCl_4 при 0—5°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток нагревают 4 часа при 85° с 10%-ной водн. H_2O_2, продукт хроматографируют на силикагеле. Смесью $CHCl_3$-этилацетат (7 : 3) вымывают VIII, выход 38%. Р-р 20 *г* IV в 600 *мл* спирта освещают 24 часа. Разгонкой на колонке выделяют V, выход 0,7 *г*, т. кип. 62—64°/21 *мм*, $n^{25}D$ 1,5040. Гидрированием V с $Pd/CaCO_3$ в абс. спирте получают гептанон-2; семикарбазон, т. пл. 73—74° (из CH_3OH). Приведены данные об УФ-спектрах II, III, VII и об ИК-спектрах II, III, VII и X. Сообщ. V см. РЖХим, 1957, 7993. Л. Бергельсон

21573. **β-Долабрин — новый природный трополон. Нодзоэ, Такасэ, Огата** (β-Dolabrin: a new natural tropolone. Nozoe T., Takase K., Ogata M.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1070 (англ.)

Из кислой фракции эфирного масла *Thujopsis dolabrata*, т. пл. 100—140°/10 *мм*, изолированы β-туяплицин (I) и β-долабрин $C_{10}H_{10}O_2$ (II); последний является 4-изопропенилтрополоном, т. пл. 58—59° (из петр. эф.), и при гидрировании над Pt/C дает I. При окислении II (H_2O_2 в HCOOH, затем в HJO_4) образуются HCHO и 4-ацетилтрополон, т. пл. 129°; оксим, т. пл. 216°; семикарбазон, т. пл. 251° (разл.). II устойчив к щелочам, изменяется при нагревании с минер. к-тами, при бромировании в присутствии CH_3COONa дает в-во $C_{10}H_9O_2Br$, т. пл. 93°. Приведены данные об УФ- и ИК-спектрах II. С. Давыдова

21574. **Катализируемая кислотами перегруппировка циненовой кислоты. III. Строение образующегося при перегруппировке лактона и его синтез. Мейнуолд, Хуан** (The acid-catalyzed rearrangement of cinenic acid. III. Structure and Synthesis of the lactonic product. Meinwald Jerrold, Hwang Ho Chien), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2910—2912 (англ.)

Встречным синтезом показано, что лактон (I), образующийся наряду с героновой к-той при перегруппировке α-циненовой к-ты (II) в кислой среде (Rupe H., Hirschmann H., Helv chim. acta, 1933, 16, 505), обладает строением лактона 3-окси-1,3-диметилциклогексанкарбоновой-1 к-ты. Диеновая конденсация изопрена (III) с этилметакрилатом (IV) приводит к смеси эфиров (V), образующих при омылении в кислой среде I и лактон 4-окси-1,4-диметилциклогексанкарбоновой-1 к-ты (VI). Строение I и VI доказано их деградацией до *м*-ксилола (VII) и *n*-ксилола (VIII) соответственно. Ранее описанным методом (см. ссылку выше) из 30 *г* II получают I, выход 15%, т. пл. 50—51° (из петр. эф.). Смесь 200 *г* IV, 20 *г* III и 2 *г* гидрохинона нагревают в автоклаве 12 час. при 200°. Разгонкой выделяют V, выход 95% (считая на IV), т. кип. 66—72°/2,3—2,5 *мм*. 1 *г* V кипятят 2 дня с 50%-ной H_2SO_4, нейтр. продукт р-ции (выход 85%) хроматографируют (в петр. эф.) на магнезоле-целите (1 : 1). Получают I, выход 7%, и немного VI, т. пл. 48—49° (возгонка). Р-р 10 *г* V в 30 *мл* лед. CH_3COOH, содержащий 1 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 96 час. при 20°. После обработки выделяют I, выход 2,9 *г*, т. кип. 70—72°/1,5 *мм*, и VI, выход 4 *г*, т. кип. 79—81°/1 *мм*. Смесь 1 *г* I, 300 *мг* 10%-ного Pd/C и 3 *г* BaO нагревают на пламени микрогорелки, отгоняя VII, выход 80%, нитрованием которого получают 2,4,6-тринитро-*м*-ксилол, т. пл. 177—180° (из сп.). В тех же условиях 0,5 *г* VI дают VIII с выходом 88%. 40 *г* V кипятят 70 час. с 210 *мл* 5%-ного KOH. Получают смесь к-т, выход 82%, т. кип. 104—105°/1 *мм*, из которой выпадает 1,4-диметилциклогексен-3-карбоновая к-та (IX), т. пл. 62—64° (возгонка в вакууме). Р-р 2,76 *г* IX в 10 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 0,25 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 12 час. при 20°. Выделяют VI, выход 69%. Дегидрированием 0,5 *мг* IX (как I) получают VIII, выход 58%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 47820. Л. Бергельсон

21575. **Структура гермакрона (гермакрола). Огиянов, Иванов, Героут, Горак, Плива, Шорм**

(The structure of germacrone (germacrol). Ognjanoff I., Ivanoff D., Herout V., Horak M., Pliva J., Sorm F.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 820—821 (англ.)

Доказано строение гермакрона (I), кристаллич. компонента масла *Geranium macrorhizum* L., названного ранее неверно гермакролом. Изучением УФ-, ИК- и Раман-спектров показано наличие в I > CH=CH—CO-группы. Гидрирование I над PtO_2 в CH_3COOH привело к гексагидропроизводному (II), которое при восстановлении $LiAlH_4$ дало гексагидрогермакрол (III). Восстановление I Al-изопропилатом или $LiAlH_4$ привело к гермакролу $C_{15}H_{24}O$ (IV), который дегидрированием с S превращен в квазиазулен; тринитробензолат, т. пл. 151°. Гидрированием IV над PtO_2 в CH_3COOH получен селинан. Дегидратация IV (кипячение с HCOOH или пиролиз) привела к углеводороду, имеющему четыре двойные связи и дающему при гидрировании в CH_3COOH элеман. Восстановлением I с предварительной защитой C=O-группы получен тетрагидрогермакрон (V), который был восстановлен $LiAlH_4$ в тетрагидромакрол. Последний при гидрировании претерпевает гидрогенолиз, давая 1,7-диметил-4-изопропилциклодекан (VI). Это же в-во получено при дегидратации III в присутствии $KHSO_4$ и последующим гидрированием в CH_3COOH. Строение VI подтверждено спектроскопически и согласуется с изопреновым правилом. Озонирование I привело к ацетону (1,5 *экв*), а окисление I с $KMnO_4$ в ацетоне — к левулиновой и щавелевой к-те. При озонировании V образовался 1 *экв* ацетона. На основании этих превращений для I предложено строение $\Delta^{5,8}$-5,9-диметил-2-изопропилиденциклодекадиенона-1 и показана неправильность ф-лы, предложенной ранее (Treibs, Liebigs Ann. Chem., 1952, 576, 116). Приведены данные об ИК-спектрах II, V и VI и данные об УФ-спектре V. Г. Сегаль

21576. **О происхождении терпеновой структуры мицелианамида и микофеноловой кислоты. Мевалоновая кислота — необратимый промежуточный продукт биосинтеза терпенов.** Берч, Инглиш, Масси-Уэстропп, Смит (The origin of the terpenoid structures in mycelianamide and mycophenolic acid. Mevalonic acid as an irreversible precursor in terpene biosynthesis. Birch A. J., English R. J., Massy-Westropp R. A., Smith Herchel), Proc. Chem. Soc., 1957, Aug., 233—234 (англ.)

Добавлением в питательную среду *Penicillium griseofulvum* и *Penicillium brevi-compactum* CH_3COOH, $(CH_3)_2C=CHCOOH$ и мевалоновой к-ты (I), меченных C^{14} в $C_{(\alpha)}$, установлено, что CH_3COOH является исходным, а I промежуточным продуктом биосинтеза мицелианамида (II) и микофеноловой к-ты (III). По мнению авторов, превращение I в II и III начинается с окисления до альдегидокислоты и включает декарбоксилирование и гидрогенолиз. С. Кустова

21577. **Исследование методом ИК-спектроскопии положения этиленовой связи в недавно открытой палустровой кислоте.** Брун (Infrared investigation of the location of the ethylenic bonds in the newly discovered palustric acid. Bruun Henrik), Acta chem. scand., 1957, 11, № 5, 907—909 (англ.)

На основании изучения ИК-спектра палустровой к-ты (I), напоминающего спектр дигидроабиетиновой к-ты, авторы считают вероятным, что двойные связи в I занимают положения 7—8 и 13—14. Л. Иванова

21578. **Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. VIII. *dl*-13β,11β-диоксиандростан-он-17.** Джонсон, Паппо, Джонс (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. VIII. *dl*-3β,11β-dihydroxyandrostane-17-one. Johnson William S., Pappo Raphael, Johns William F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6339—6347 (англ.)

По общему методу, описанному в предыдущем сообщении (РЖХим, 1958, 18079), из *транс-анти-транс*-1-метокси-8β,11β-диокси- 10a -метил-4b,5,6,6a,7,8,9,10,10a,10b,11,12-додекагидрохризена (I) (см. РЖХим, 1958, 11423) синтезированы *dl*-андростандиол-3β,11β-он-17 (II) и его 13-*изо*-эпимер (III). Восстановление *цис-анти-транс*-8α-изомера I (IV) посредством Li и спирта в жидком NH_3 приводит к смеси *dl*-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{13(14)}$-этиохолендиол-3α,11β-она-17a (V) и его Δ^{16}-изомера, образующих при каталитич. гидрировании в щел. среде *dl*-18-нор-*D*-гомоэтиохоландиол-3α,11β-он-17a (VI). Конфигурация VI доказана его окислением по Оппенауэру до *dl*-18-нор-*D*-гомоэтиохоланол-11β-диона-3,17a (VII), переходящего при бромировании-дегидробромировании в смесь *dl*-18-нор-*D*-гомо-Δ^4-этиохоленол-11β-диона-3,17a (VIII) и Δ^{16}-изомера VIII (IX). Восстановление VIII Li в жидком NH_3 приводит к *dl*-18-нор-*D*-гомоандростантриолу-3β,11β,17aβ (X), синтезированному также аналогичным восстановлением *dl*-18-нор-*D*-гомоандростандиол-3β,11β-она-17a (XI), конфигурация которого доказана независимым путем. К р-ру 6,16 *г* I в 800 *мл* абс. спирта и 1,5 *л* жидкого NH_3 добавляют за 2 часа 82 *г* Li и (в течение второго часа) 1,28 *л* абс. спирта и 1,7 *л* жидкого NH_3, продукт р-ции кипятят 1 час в атмосфере N_2 с 275 *мл* спирта, 27,5 *мл* конц. HCl и 5,5 *мл* воды и получают смесь α,β-непредельных кетонов (выход 69%), которую обрабатывают горячим метилэтилкетоном; нерастворимая часть (3,17 *г*) представляет собой *dl*-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{13(14)}$-андростендиол-3β,11β-он-17a (XII), т. пл. 276—277° (из *н*-C_3H_7OH, затем возгонка при 200°/0,01 *мм*). Хроматографированием на флоризиле из фракции, растворимой в метилэтилкетоне, выделяют 0,164 *г* в-ва (вымывают $CHCl_3$), образующего при ацетилировании (изопропенилацетат и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ (XIII) в ацетоне) диацетат Δ^{16}-изомера XII (XIV), т. пл. 204—205° (из сп., затем возгонка при 195°/0,03 *мм*). 3,17 *г* неочищ. XII гидрируют с 10%-ным Pd/C в спирте в присутствии 0,36 *г* KOH (20°, 3 *ат*, 1 час) до XI, выход 89% (неочищ.), т. пл. 256—257° (из CH_3OH и метилэтилкетона, затем возгонка при 191°/0,01 *мм*). В тех же условиях, но без выделения промежуточных продуктов, из 38,3 *г* неочищ. I получают 4,75 *г* неочищ. XI. К р-ру 2,84 *г* XI в 309 *мл* CH_3OH добавляют 5,7 *мл* фурфурола и 45 *мл* 15%-ного водн. NaOH; через 1 час 35 мин. и через 15 час. добавляют по 100 *мл* воды, охлаждают и отфильтровывают 17-фурфурилиденовое производное XI (XV), выход 86%, т. пл. 227—229° (из сп. и метилэтилкетона); диацетат XV (ацетилируют, как указано выше), т. пл. 246—248° (из CH_3OH). Смесь 2,34 *г* XV, 200 *мл* $CHCl_3$, 20 *мл* дигидропирана и 0,1 *г* XIII выдерживают 3 часа при 20°, получают дитетрагидропираниловый эфир XV (XVa), выход 3,27 *г*, т. пл. 162—165° (из петр. эф.). К р-ру 3,27 *г* XVa в 30 *мл* C_6H_6 добавляют (4 часа) 50 *мл* CH_3J и р-р 8 *г* K в 230 *мл* *трет*-C_4H_9OH, перемешивают 15 час. при 20°, продукт р-ции кипятят 2 часа 15 мин. с 250 *мл* CH_3OH, 50 *мл* воды и 0,25 *г* β-нафталинсульфокислоты, нейтрализуют, отгоняют р-ритель в вакууме, обработкой остатка метилэтилкетоном выделяют 0,37 *г* XV, из маточных р-ров после ацетилирования получают 0,262 *г* 3-ацетата (XVI) *dl*-17-фурфурилиден-*D*-гомоандростандиол-3β,11β-она-17a (XVII), т. пл. 268—269,5° (из метилэтилкетона и толуола), и 0,675 *г* диацетата 13-изоэпимера XVII (XVIII), т. пл. 242—243° (из сп. и CH_3OH). Ацетилирование XVI изопропенилацетатом (20°, 15 час.) приводит к диацетату XVII (XIX), т. пл. 256—258° (из сп.). 0,5 *г* неочищ. XVIII озонируют при —70° в этилацетате. После разложения озонида (H_2O_2, CH_3COOH, 20°, 19 час.) и метилиров-

ния (CH_2N_2, эф.-CH_3OH) получают диметиловый эфир (XX) диацетата *dl*-3β,11β-диокси-13-изоэтиоаллогомобилиановой к-ты (XXI, диоксикислота), т. пл. 143,5—144,5° (из метилциклогексана). При нагревании неочищ. продукта озонирования 68 *мг* **XVIII** с 10%-ным NaOH (100°, 3 часа) и подкислении конц. HCl до pH 2 выделяют 11,17-лактон **XXI** (**XXII**), выход 82%, т. пл. 264—266° (из метилэтилкетона), образование которого подтверждает конфигурацию **XVIII** и **XXI**. Смесь 0,3 *г* XX, *трет*-C_4H_9OK (из 0,7 *г* K) и 50 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа в атмосфере N_2 и выдерживают 16 час. при 20°. Продукт р-ции нагревают с водн. диоксаном в запаянной ампуле 35 мин. при 200—210°, р-ритель отгоняют, остаток кипятят 2 часа с водно-метанольным р-ром NaOH. Хроматографированием продукта р-ции на флоризиле (вымывают смесью C_6H_6-эф., 4 : 1) выделяют III, выход 52%, т. пл. 216—217° (из бзл.). Озонированием 0,234 *г* XIX (как **XVIII**) синтезируют диацетат 3β,11β-диоксиэтиоаллогомобилиановой к-ты (XXIII), выход 97%, т. пл. 227—231° (из эф.); диметиловый эфир XXIII (XXIV), т. пл. 131,5—133°. Циклизация и декарбоксилирование (как **XX**) 0,14 *г* **XXIV** приводят к II, выход 48%, т. пл. 249—251,5° (из метилэтилкетона); диацетат II (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 24 часа), т. пл. 217—217,5° (из этилацетата и CH_3OH). В условиях восстановления I 0,32 *г* **IV** переводят в **V**, выход 0,15 *г*, т. пл. 227—227,5° (из этилацетата). Δ^{16}-Изомер IV выделить в чистом виде не удалось. К р-ру 126,3 *г* *цис-анти-транс*-1-метокси-8α- ацетокси- 10а-метил-4b,5,6,6a,7,8,9,10,10a,10b-декагидрохризена (XXV) в 600 *мл* C_6H_6 добавляют при 5° 1,1 *л* 0,393 *M* бензольного р-ра $C_6H_5CO_3O$, через 24 часа (5°) добавляют 29 *г* C_6H_5-CO_3H и выдерживают 24 часа при 25°. Продукт р-ции восстанавливают Li в жидком NH_3 (как I) до смеси енольных эфиров, из которой кристаллизацией из C_6H_6 выделяют *dl*-17а-метокси-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{14,17}$-этиохоладиендиол-3α,11β (XXVI), выход 35%, т. пл. 194° (из этилацетата). Гидролиз 41,48 *г* неочищ. XXVI (75 *мл* конц. HCl в 1,5 *л* водн. спирта, кипячение 1 час в атмосфере N_2) приводит к смеси непредельных кетонов (XXVII) с выходом 37%, считая на **XXV**. В аналогичных условиях, но без выделения **XXVI**, из 2,22 *г* **XXV** получают XXVII с выходом 32%. Хроматографированием маточных р-ров на флоризиле выделяют *dl*-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{13(14)}$-этиохоленол-3α-он-17а (**XXVIII**) (вымывают эф.-петр. эф., 8 : 2), выход 6%, т. пл. 137—138° (из эф.), и 0,89 *г* *dl*-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{13(14)}$-этиохолендиол-3α,11α-она-17а (**XXIX**), т. пл. 211—212° (из этилацетата). 0,255 *г* V гидрируют с 10%-ным Pd/C в спирте в присутствии KOH (10°, 760 *мм*, 20 мин.) до **VI**, выход 77%, т. пл. 184—189° (из ацетона). Аналогично (3,5 *ат*) из 41,5 *г* **XXVII** получают 29,17 *г* **VI**. К кипящему р-ру 0,22 *г* VI в 10 *мл* толуола и 5 *мл* циклогексанона добавляют (5 мин.) 0,7 *г* *трет*-бутилата Al в 15 *мл* толуола, кипятят 1 час в атмосфере N_2, продукт хроматографируют на флоризиле. Смесью эфир-петр. эфир (2 : 3) вымывают 0,16 *г* **VII**, т. пл. 193—195° (из ацетона). 35 *мг* Br в 3 *мл* $HCON(CH_3)_2$ и 35 *мг* **XII** добавляют (20 мин.) к р-ру 68 *мг* **VII** в 2 *мл* $HCON(CH_3)_2$, выдерживают 45 мин., неочищ. бромиды нагревают (110°, 2 часа) с 0,51 *г* LiCl в 20 *мл* $HCON(CH_3)_2$, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью эфир-петр. эфир (4 : 2) вымывают **IX**, выход 32 *мг*, т. пл. 190—193° (из этилацетата) содержит **VII**, а вымыванием $CHCl_3$ выделяют **VIII**, выход 12 *мг*, т. пл. 231—233° (из ацетона). 0,54 *г* XI восстанавливают Li в жидком NH_3 (как I) до **X**, выход 93%, т. пл. 249 – [illegible]° (из метилэтилкетона); триацетат (CH_3COOH, $(CH_3CO)_2O$, XIII, 20°, 12 час.), т. пл. 201—203° (из CH_3OH). В аналогичных условиях из 5 *мг* **VIII** получают 6 *мг* триацетата **X** (очищают хроматографированием на флоризиле, вымывают эф.). Приведены данные об УФ-спектрах **V**, **VIII**, **XII**, **XIII**, **XV**, **XVI**, **XVIII**, **XIX**, **XXVIII**, **XXIX** и об ИК-спектрах **II**, **III**, **XVI**, **XVIII—XX**, **XXII**, **XXVI** и **XXIX**. ИК-спектры **XXIV** и диацетата **II** не отличаются от спектров соответствующих оптически деятельных в-в, полученых из природных источников. Л. Бергельсон

21579. Действие озона на холестерин. **Л е т р е, Я н** (Zur Wirkung von Ozon auf Cholesterin. **L e t t r é H a n s, J a h n A l e x**), Liebigs Ann. Chem., 1957, **608**, № 1—3, 43—53 (нем.)

Изучено озонирование холестерина (I) и его ацетата (II) в различных р-рителях. Озонирование I и II в CCl_4 в присутствии спиртов приводит к образованию 5,6-секо-5,6-пероксидо-3, 5-диокси-6-алкоксихолестанов (III) и соответственно их 3-ацетатов (IV) (в III и IV алкоксил **а** CH_3O, **б** C_2H_5O и **в** *изо*-$C_5H_{11}O$). При озонировании II при —50° в CCl_4 и в чистом $CHCl_3$ образуются смолообразные продукты, содержащие хлор и активный кислород. При проведении р-ции в петр. эфире из продуктов превращения II выделены не содержащие активного кислорода в-ва состава $C_{29}H_{48}O_6$, выход 1,8%, т. пл. 126° (из ацетона), и $C_{29}H_{48}O_5$, выход 3,2%, т. пл. 197—198° (из петр. эф.). При восстановлении **IVa** получен 5,6-секокопростантриол-3β,5,6 (**V**). Р-р 5 *г* **II** и 3 *мл* CH_3OH в 300 *мл* CCl_4 озонируют при —40°; р-ритель отгоняют в вакууме и из остатка кристаллизацией из ацетона выделяют **IVa**, выход 60%, т. пл. 145—146°. I в этих условиях дает **IIIa**, полученный также при кипячении **IVa** 1 час с 1%-ным р-ром KOH. При замене CH_3OH равным объемом *изо*-$C_5H_{11}OH$ из II получают **IVв**, т. пл. 131° (из ацетона). При озонирования 5 *г* **II** при —40° в 300 *мл* петр. эфира в присутствии 3 *мл* спирта образуется **IVб**, выход 60%, т. пл. 140° (из сп.), полученный также при кипячении **IVa** в спирте (30 мин.). **IVб** при кипячении в CH_3OH дает **IVa**. Озонирование I при —50° в $CHCl_3$, содержащем 1% спирта, приводит к **IIIб**, выход 45%, т. пл. 137° (из этилацетата). **IIIб** получен также омылением **IVб**. Продукт озонирования 0,023 моля **II** в $CHCl_3$ в присутствии спирта растворяют в 150 *мл* абс. эфира и р-р прибавляют по каплям к р-ру 0,1 моля $LiAlH_4$ в 400 *мл* абс. эфира, смесь выдерживают 12 час. при ~20° и выделяют **V**, выход 60%, т. пл. 193° (из CH_3OH), *бис*-3,5-динитробензоат, т. пл. 206—208° (из CH_3OH-ацетона), *бис*-4-нитробензоат, т. пл. 81—85° (из этилацетата-CH_3OH) (не этерифицируется, по-видимому, 5-оксигруппа). Аналогично **V** получен из **I** (выход 36%) и из **IVa** (выход 60%). **V** не дает циклич. карбоната при действии фосгена, что указывает на *транс*-расположение гидроксилов в положениях 3 и 5. При действии *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ на **V** в смеси C_5H_5N и ацетона (4°, 8 дней) получено в-во состава $C_{34}H_{54}O_4S$, выход 70%, т. пл. 129° (из CH_3OH). Приведена кривая ИК-спектра **IVa**. В. Коптюг

21580. О 3,5-цикло-Δ^6-стероидах. **Р о м е о, В и л л о т т и** (Sui 3,5 *ciclo*-Δ^6 steroidi. **R o m e o A u r e l i o, V i l l o t t i R i c c a r d o**), Ann. chimica, 1957, **47**, № 6, 684—692 (итал.)

При хроматографировании на Al_2O_3 3,5-цикло-6-метоксистероиды превращаются в соответствующие 3,5-*цикло*-Δ^6-стероиды. 2,3 *г* метилового эфира 3,5-*цикло*-Δ^{22}-стигмастенола-6 (I), $[\alpha]^{20}D$ +34,6°, хроматографируют на 69 *г* Al_2O_3, получают 25 *мг* I (гексан), метиловый эфир стигмастерина (II) (CH_3OH) и 0,32 *г* 3,5-*цикло*-$\Delta^{6,22}$-стигмастадиена (III) (гексан-бзл.). При контакте 3 часа с Al_2O_3 I нацело переходит в II и III. 15 *г* Al_2O_3 в 5 *мл* гексана и 0,5 *г* метилового эфира 3,5-циклохолестанола-6 в 4—6 *мл* гексана тщательно перемешивают и выдерживают 1 час. при 20°, эфиром извлекают 3,5-*цикло*-Δ^6-холестен, выход 85%, т. пл. 73—73,5° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —47°. Аналогично получают (приведены исходный метоксистероид, время кон-

такта с Al_2O_3, Δ^6-стероид, выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{20}D$: I, 1 час, III, 90, 80—81 (из ацетона), —71°; метиловый эфир 3,5-циклостигмастанола-6 (IV), 1 час; 3,5-*цикло*-Δ^6-стигмастен, 85, 67—68 (из ацетона), —40°; 6-метокси-3,5-циклоаллопрегнанон-20, 5 дней, 3,5-*цикло*-Δ^6-прегненон-20 (V), 70, 138—140 (из CH_3OH), +46° (CH_3OH); 6-метокси-3,5-циклоандростанон-17, 5 дней, 3,5-цикло-Δ^6-андростенон-17 (VI), 60, 137—138° (из CH_3OH), +13° (*с* 0,5; CH_3OH). 0,36 *г* тозилата 22, 23-дигидростигмастерина кипятят 4 часа с 21 *мл* абс. CH_3OH и 0,38 *г* CH_3COOK, после хроматографирования на Al_2O_3 № 3 (гексан) выделяют 0,2 *г* IV, $[\alpha]^{20}D$ +45°. Смесь 0,1 *г* V, 5 *мл* ацетона и 0,75 *мл* 66%-ной H_2SO_4 кипятят 4 часа, после хроматографии на Al_2O_3 № 4 (гексан, бал.) получают 0,07 *г* 3β-окси-Δ^5-прегненона-20. Аналогично VI дает 3β-Δ^5-андростенон-17. $[\alpha]D$ приведены для $CHCl_3$ (*с* 1), исключения оговорены. Т-ры плавления не исправлены. С. Завьялов

21581. **О методе очистки 3β-окси-Δ^5-стероидов.** Ромео, Виллотти (Su di un methodo per purificare i 3-β-idrossi-Δ^5-steroidi. Romeo Aurelio, Villotti Riccardo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 6, 733—738 (итал.)

Описан метод очистки 3β-окси-Δ^5-стероидов на примере холестерина (I) и 22,23-дигидростигмастерина (II). К 1,5 *г* смеси, состоящей из 2 ч. I и 1 ч. холестанола, в 42 *мл* C_5H_5N добавляют 3,9 *г* *n*-толуолсульфохлорида, через 4 дня (~20°) разлагают льдом и эфиром извлекают смесь тозилатов (2,2 *г*), которую кипятят 3 часа с 110 *мл* абс. CH_3OH и 2,2 *г* CH_3COOK, упаривают, обрабатывают водой, извлекают эфиром 1,6 *г* масла. Р-р 1 *г* последнего в гексане оставляют на 2 часа в контакте с 30 *г* Al_2O_3 № 1и затем вымывают гексаном 0,3 *г* в-ва, которое кипятят 3 часа с 12 *мл* ацетона и 1,5 *мл* 65%-ной H_2SO_4. Выпавший осадок (0,17 *г*) хроматографируют на Al_2O_3 № 2 (гексан и бал.). Из бензольной фракции выделяют чистый I, выход 30%. Аналогично очищают II, полученный при селективном гидрировании стигматерина.

С. Завьялов

21582. **Реакция N-бромсукцинимида с аллильными спиртами.** Ромеро (Reaction of NBS with allylic alcohols. Romero Miguel A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1267—1268 (англ.)

Δ^4-Холестендиол-3β, 6β (420 *мг*) при нагревании (100°) с 400 *мг* N-бромсукцинимида (I) в смеси 75 *мл* диоксана и 2 *мл* воды до полного растворения осадка дает смесь Δ^4-холестенол-6β-она-3 (II) и холестандиона-3,6 (III), разделенную кристаллизацией из C_6H_6-петр. эфира: II, выход, 17%, т. пл. 191—193°; III, выход 42%, т. пл. 169—170°, $[\alpha]D$ +3,2° (хлф.). 7β-оксихолестерин (IV, 450 *мг*) при действии 280 *мг* I (25°, 6 час.) в смеси 6 *мл* диоксана и 0,8 *мл* воды дает 5α-бромхолестантриол-3β, 6β, 7β (V), выход 57%, т. пл. 179—180° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +28,6° (хлф.). Из дибензоата IV (VI) получен 3,7-дибензоат V (VII), выход 89%, т. пл. 142—143°, $[\alpha]D$ —60,6°. V при кипячении 1 час с 2%-ным KOH превращается в β-окись IV (VIII), выход 92%, т. пл. 166—167° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +50° (хлф.), которая при действии HBr вновь дает V. Из VII получена β-окись VI, выход 64%, т. пл. 151—153°, $[\alpha]D$ +86° (хлф.). При кипячении 800 *мг* IV 6 час. с 800 *мг* надфталевой к-ты в 40 *мл* эфира получена α-окись IV, выход 30%, т. пл. 153—155°, $[\alpha]D$ +12° (хлф.) (побочно образуется VIII, выход 12%). В. Коптюг

21583. **Изучение стероидов. 17. Реакция окисления стероидов цианурхлоридом. 18. Реакция хлороксилирования Δ^3-стероидов с помощью цианурхлорида.** Мукава (ステロイドの研究. 第 17 報. イソシアヌルクロリドによるオキシステロイドの酸化反應. 第 18 報. イソシアヌルクロリドによる Δ⁵ ーステロイドの次亜鹽素酸付加反應. 武川文一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 450—454 (японск.)

17. Цианурхлорид (I) является окислителем, пригодным в особенности для избирательного окисления стероидов. Р-ция окисления проводится кратковременным нагреванием р-ра стероида в C_6H_6 в присутствии C_5H_5N с I или длительным стоянием р-ра стероида в ацетоне с I при 20° в присутствии 0,5% $NaHCO_3$. При проведении р-ции в C_6H_6 из 0,2 *г* холевой к-ты (II) получено 0,14 *г* дегидрохолевой к-ты (III), из гиодезоксихолевой (IV) при нагревании 10 мин. получена III; при нагревании 5 мин. из 0,2 *г* IV получено 0,18 *г* 3,7-дикетохолановой к-ты, из холестанола (нагревание 10 мин.) получен холестанон-3; при ведении р-ции в ацетоне (20 час.) из 0,3 *г* II получена 3α,12α-диокси-7-кетохолановая к-та, что подтверждено восстановлением ее по Хуан-Минлону и последующим этерифицированием до этилового эфира дезоксихолевой к-ты, выход 0,15 *г*. При ведении р-ции в *трет*-бутаноле (кипячение 15 мин., затем 20 час. при 20°) из 0,1 *г* холестандиола-3β,5β получено 70 *мг* 5β-оксихолестанона-3 (V), превращенного в 2,4-динитрофенилгидразон Δ^4-холестенона-3 (VI); при ведении р-ции в ацетоне (~20°, 100 час.) получен неочищ. V, давший VI с выходом 60%. Окисляемость стероидов посредством I зависит от их строения. Холестандиол-3β, 6β окисляется I в C_6H_6 + C_5H_5N (кипячение 10 мин.) до холестандиона-3,6, выход 75%, в тех же условиях холестантриол-3β,5β,6β дал 6-кетохолестандиол-3β,5β, выход 80%; 5-метоксихолестандиол 3β, 6β дал 5-метокси-6-кетохолестанол-3β, выход 71, т. пл. 139—141° (из водн. ацетона); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165—169° (разл.); 5-хлор-, 5-бром- и 5-метилхолестандиол-3β, 6β в этих условиях не окисляются. Борнеол и изоборнеол (C_6H_6, C_5H_5N, кипячение 5 мин.) окисляются I до камфоры.

18. При действии I на Δ^5-стероиды в смеси CH_3COOH, воды и ацетона проходит р-ция хлороксилирования. В случае холестерина (22°, 24 час.) хлористого холестерила (кипячение 5 мин.), тозилата и бензоата холестерина (кипячение 5 мин.) присоединение элементов HC10 проходит против правила Марковникова и образуются соответственно 5-хлорхолестандиол-3β, 6β, выход 20%, т. пл. 167°, 3β,5-дихлорхолестанол-6β, выход 69%, т. пл. 93°, 3-монотозилат 5-хлорхолестандиола-3β, 6β, выход 83%, т. пл. 173°, и 3-бензоат 5-хлорхолестандиола-3β, 6β, выход 60%, т. пл. 205°. В случае Δ^5-холестанона-3 и его этиленкеталя (кипячение 10 мин.) присоединение HC10 проходит только по правилу Марковникова и образуется (в случае кеталя после омыления) 6β-хлорхолестанол-5-он-3, выход 43—48%, т. пл. 206—207°. Из ацетата холестерина (кипячение 5 мин.) получены продукты присоединения HC10 как по, так и против правила Марковникова: 3-ацетат 5-хлорхолестандиола-3β, 6β, выход 56%, т. пл. 201°, и 3-ацетат 6β-хлорхолестандиола-3β, 5, выход 5%, т. пл. 188°. Сообщение 16 см. РЖХим, 1957, 60674.

Л. Яновская

21584. **О некоторых свойствах эфиров *n*-толуолсульфокислоты 17β-оксистероидов. VIII. О положении двутретичной двойной связи 3β-ацетатов 17-метил-18-норандростенола и андростадиенола.** Мадаева О. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2573—2578

Получен ацетат 17-метил-18-нор-$\Delta^{13(17)}$-андростенола-3β (I, спирт) и доказано его строение. Гидрированием 3-ацетата Δ^5-андростендиола-3β, 17β в ледяной CH_3COOH с PtO_2 получают (после хроматографирования на Al_2O_3) 3-ацетат андростандиола-3β, 17β (II), т. пл. 114—116° (из CH_3OH). К р-ру 0,27 *г* II в 0,81 *мл* сухого пиридина постепенно при охлаждении прибавляют 0,36 *г* *n*-$C_7H_7SO_2Cl$ и оставляют на 20 час. при 20°. После обработки получают тозилат II (III), ...

ход 0,3 *г*, т. пл. 173—174,5° (из ацетона). Омыление 0,2 *г* III 0,24 *г* KOH в 16,6 *мл* CH_3OH (кипячение 1,5 часа) дает 17-тозилат андростандиола-3β, 17β (IV), т. пл. 131—132° (из CH_3OH и эф.). В кипящий р-р 0,7 *г* IV в эфире прибавляют 20 *мл* 4,18%-ного р-ра C_2H_5MgCl в эфире, через 15 мин. отгоняют эфир, прибавляют 25 *мл* безводн. C_6H_6 и после отгонки 7—10 *мл* р-рителя кипятят 2 часа 15 мин. Продукт р-ции ацетилируют в пиридине (24 часа, 20°) и после хроматографирования на Al_2O_3 (вымывание смесью C_6H_6 и бензина) получают I, т. пл. 88—89,5°. Гидрированием Δ^5-андростендиола-3β, 17α в лед. CH_3SO_2H в присутствии PtO_2 получают андростандиол-3β, 17α (V), т. пл. 212,5—213,5°, который (0,56 *г*) осторожно нагревают при 30—40° с 5 *мл* 99%-ной HCOOH до растворения осадка, оставляют 2 часа при 25—30° и получают 0,65 *г* диформиата V (Va), т. пл. 152—154°. Смесь 0,3 *г* Va и 1,5 *мл* 99%-ной HCOOH нагревают осторожно до растворения осадка, а затем 50 мин. при 95—96°. После обработки получают формиат I, т. пл. 109—110°. При омылении 0,1 *г* последнего с K_2CO_3 в 0,6 *мл* и 7 *мл* CH_3OH (кипячение 1 час 15 мин.) и последующим ацетилировании уксусным ангидридом в пиридине (24 часа, 20°) получают ацетат I. При гидрировании 3-ацетата 17-метил-18-нор-$\Delta^{13,5}$-андростандиенола-3β в лед. CH_3CO_2H с Pt получают ацетат 17-метил-18-норандростанола-3β (VI), т. пл. 96—98° (из сп.). К р-ру 0,2 *г* андростанола-3β-она-17 в 7 *мл* диэтиленгликоля добавляют 0,2 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и диэтиленгликолята натрия (из 0,05 *г* Na и 3 *мл* диэтиленгликоля) и нагревают 2 часа при 200° и 3 часа при 210—213°, получают андростанол-3β, т. пл. 148—148,5°; ацетат, т. пл. 85,5—87°, проба смешения с VI дает депрессию. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 57622. И. Зарецкая

21585. **Изучение химического состава *Ailanthus malabarica* DC. Растож, Дхар** (Studies in the chemical composition of *Ailanthus malabarica* DC. Rastogi R. P., Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 2, B74—B80 (англ.)

Из коры растения *Ailanthus malabarica* DC (I) выделен новый стероид малантин $C_{21}H_{30}O_4$ (II). Установлено, что в-во с т. пл. 226° (III), выделенное ранее из I (Rastogi R. P. и др., J. Scient. and Industr. Res., 1952, 11, 124), представляет собой мол. соединение II с 0,5 моля C_6H_6. II дает положительные р-ции Циммермана, Либермана — Бурхарда и Мишера — Кэгги и

CH_3 CH_2OH OH —OCH_3 =O CH_3 IIa

отрицательную р-цию Тортелли — Яффе. Диеновая конденсация II с малеиновым ангидридом (IV) и последующий гидролиз приводят к дигидромалантин-*эндо*-α,β-янтарной к-те (V). II реагирует с 1 молем HJO_4, образуя дикетон $C_{20}H_{26}O_3$ (VI) (по-видимому, с отщеплением боковой цепи). На основании этих данных, а также изучения УФ- и ИК-спектров II и его оптич. вращения авторы предлагают для II ф-лу (IIa). 4 *кг* измельченной сухой коры I перколируют с петр. эфиром (экстракт А), остаток экстрагируют $CHCl_3$ (экстракт В), оба экстракта концентрируют, добавляют C_6H_6 до помутнения, после стояния в холодильнике отфильтровывают неочищ. II (4 *г*). Из маточного р-ра от экстракта В эфиром извлекают 2,4 *г* неочищ. II. Не растворимый в эфире остаток растворяют в $CHCl_3$, добавлением эфира и петр. эфира осаждают еще 1 *г* неочищ. II. Кристаллизацией объединенных кристаллич. фракций из этилацетата выделяют 3,2 *г* III. Из маточных р-ров кристаллизацией из ацетона и хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают $CHCl_3$) выделяют II, выход 3,4 *г*, т. пл. 153° (разл.), $[\alpha]D$ 33,4°; ацетат II [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 30°, 24 часа], т. пл. 219° (из бзл.-эф.); 2,4-динитрофенилгидразон II (IIб), т. пл. 172° (из сп.). Р-р 0,1 *г* II в C_6H_6 кипятят 5 час., оставляют на 12 час., р-ритель отгоняют, остаток хроматографируют (в $CHCl_3$) на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (24 : 1 и 23 : 2) вымывают 22 *мг* III, $[\alpha]D$ +36,25°. 0,5 *г* III нагревают 2 часа при 150—160°/10^{-4} *мм*. Кристаллизацией из ацетона выделяют 0,11 *г* III и 0,28 *г* II. При нагревании в пиридине (120—125°, 8—12 час.) 0,2 *г* III дают 0,12 *г* II. 0,2 *г* II гидрируют с Pt-черные в этилацетате до гидромалантина $C_{21}H_{34}O_4$, т. пл. 212° (из ацетона), $[\alpha]D$ +11,6°. Р-р 0,1 *г* II и 0,2 *г* IV в безводн. эфире выдерживают 74 часа при 20°, р-ритель отгоняют, остаток нагревают с водой на водяной бане, продукт растворяют в 60%-ном спирте и фильтруют через дауекс-50. Получают V, выход 88 *мг*, т. пл. 168°. К метанольному р-ру 56 *мг* II добавляют р-р 0,1 *г* HJO_4 в 3 *мл* CH_3OH, смесь выдерживают 48 час. при 27°, продукт р-ции хроматографируют в $CHCl_3$-петр. эф. (1 : 1) на Al_2O_3. Тем же р-рителем вымывают VI, т. пл. 116°; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (VIa), т. пл. 198° (разл.; из сп.). Экстракт А упаривают; остаток омыляют 15%-ным спирт. р-ром NaOH, неомыляемую фракцию (3,8 *г*) хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3. Ацетоном вымывают 1,7 *г* стерина $C_{29}H_{54}O$, выход после кристаллизации из CH_3OH 0,25 *г*, т. пл. 134°, ацетат, т. пл. 125° (из сп.). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров II и данные об УФ-спектрах IIб и VIa. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Л. Бергельсон

21586. **Синтез стероидов, метилированных в положение 4. Зондхеймер, Мацур** (Synthesis of 4-methylated steroids. Sondheimer Franz, Mazur Yehuda), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2906—2910 (англ.)

Введение CH_3-группы в 4 положение 3-кето-Δ^4-стероидов осуществлено следующим образом: озонированием расщепляют кольцо *A* и образовавшуюся кетокислоту превращают в лактон енольной формы (Ia—в), который при взаимодействии с C_2H_5MgBr с последующим кипячением продукта р-ции со щелочью дает 4-метилзамещ. аналог исходного в-ва. Этим методом синтезированы 4-метил-Δ^4-холестенон-3 (II), 4-метилтестостерон (III) и 4-метилпрогестерон (IV).

CH_3 R CH_3 Ia-в; CH_3 R' CH_3 C_2H_5 C_2H_5 O R'' VIII, IX, X

Ia R = —H, C_8H_{17}; б R = —H, $OCOCH_3$;

в R = $C(CH_3)OCOCH_3$; VIII R' = C_8H_{17}, Δ^4; IX R' = C_8H_{17}, R'' = OH; X R' = $COCH_3$, R'' = OH

II получен также прямым метилированием Δ^4-холестенона-3 (V). III дегидрирован действием SeO_2 в 4-метил-1-дегидротестостерон (VI), изомеризованный в 1,4-диметилэстрадиол (VII). Р-р 0,42 *г* лактона Ia (получен из V, см. Woodward R. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 4223) в 15 *мл* эфира и 15 *мл* C_6H_6 прибавляют в токе N_2 при ~20° за 10 мин. к размешиваемому р-ру C_2H_5MgBr (из 78 *мг* Mg и 2 *мл* C_2H_5Br в 20 *мл* эфира); смесь кипятят 3 часа и разлагают; продукт р-ции кипятят 2 часа с 4 *г* NaOH в 40 *мл* воды и 200 *мл* CH_3OH, разбавляют водой и извлекают эфиром; остаток после отгонки эфира хроматографируют на 15 *г* Al_2O_3 и получают ненасыщ. эфир (VIII) (вымывание пентаном), выход 12%, т. пл. 103—104° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ +1°; II (вымывание

смесью пентана и C_6H_6, 9 : 1), выход 66%, т. пл. 102—103° (из эф.-CH_3OH), [α]D +110° и полукеталь (IX) (вымывание эфиром), выход 14%, т. пл. 175—176° (из эф.-пентана), [α]D +31°. Аналогично из Iб (см. Heard R. D. H., Ziegler R., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4036) получают III, выход 25%, т. пл. 172—173° (из эф.-пентана), [α]D +134°; ацетат, т. пл. 158—160° (из CH_3OH), [α]D +122°; а из Iв (см. РЖХим, 1954, 21700) получают IV, выход 0,36 *г* (из 4 *г* Iв), т. пл. 155—157° (из эф.-CH_3OH), [α]D +235° и полукеталь (X), т. пл. 178—180° (из ацетона-гексана), [α]D +37°. К кипящему р-ру 1 *г* V в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р *трет*-C_4H_9OK (из 300 *мг* K и 10 *мл* *трет*-C_4H_9OH) и затем р-р 3 *мл* CH_3J в 30 *мл* C_6H_6, смесь кипятят 5 мин., охлаждают, добавляют 0,5 *мл* воды и р-ритель отгоняют в вакууме; продукт р-ции, выделенный из остатка извлечением эфиром, кристаллизуют из CH_3OH и получают 4,4-диметил-Δ^5-холестенон-3 (XI), выход 450 *мг*, т. пл. 172—174°; из в-в, содержащихся в маточном р-ре, хроматографией на 20 *г* Al_2O_3 выделяют XI (вымывание пентаном), выход 35 *мг*; II (вымывание смесью пентана и C_6H_6, 9 : 1), выход 5%, и V, выход 15%. Отмечено, что превращение II в XI в этих условиях происходит не менее легко, чем V в II. Смесь 250 *мг* III и 125 *мг* SeO_2 кипятят 8 час. в 5 *мл* *трет*-C_4H_9OH, содержащего 0,05 *мл* лед. CH_3COOH (атмосфера N_2), затем добавляют 125 *мг* SeO_2 и кипятят еще 16 час.; продукт р-ции хроматографируют на 10 *г* Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6 выделяют VI, очищ. возгонкой в вакууме, выход 29%, т. пл. 188—190°, [α]D +46°. Аналогично из ацетата III получают ацетат VI (XII), выход 21%, т. пл. 175—176° (из пентана-эф.), [α]D +60°. Р-р 55 *мг* XII и 15 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 3 часа при 100°; в-во, выделенное извлечением эфиром, кипятят 1 час в атмосфере N_2 с 0,5 *г* KOH в 15 *мл* CH_3OH и получают VII, выход 73%, т. пл. 125—129° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), [α]D +155°. Для полученных в-в приведены данные УФ- и ИК-спектров. Все [α]D измерены при 20° в $CHCl_3$. По предварительным данным III обладает 40% андрогенной и 120% миотрофич. активности тестостерона (на кастрированных мышах), а IV наполовину слабее прогестерона (на кроликах).

В. Коптюг

21587. 19-норстероиды. Сообщение I. О 17-циангидрине Δ^4-19-норандростендиона-3,17; улучшение синтеза 17α-гомологов 19-нортестостерона. Руджьери (19-nor-steroidi. Nota I. Sulla 17-cianidrina del 19-nor-androst-4-en-3,17-dione; un miglioramento alla sintesi dei 17α-omologhi del 19-nortestosterone. Ruggieri Pietro de), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 6, 795—804 (итал.)

При восстановлении этиленкеталя метилового эфира эстрона (I) посредством Li в NH_3 получен Δ^4-19-норандростендион-3,17 (II), который с $(CH_3)_2C(OH)CN$ дал 17-циангидрин II (III). Действием C_2H_2 в присутствии *трет*-$C_5H_{11}OK$ или CH_3MgBr и C_2H_5MgBr на енольные эфиры или этиленкетали II и III получены соответственно 17α-этинил- (IV), 17α-метил- (V) и 17α-этил-19-нортестостерон (VI). Смесь 4 *г* метилового эфира эстрона, 200 *мл* $CHCCl_3$, 4 *мл* этиленгликоля и 200 *мг* $C_7H_7SO_3H$ кипятят 5 час., выделяют I, выход 97%, т. пл. 100—101,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +18,1° (C_5H_5N). К 20 *г* I в 500 *мл* эфира и 1 *л* NH_3 20 мин. добавляют 20 *г* Li, через 30 мин. вводят 210 *мл* абс. спирта (за 20 мин.), получают енольный эфир, т. пл. 129—130° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +68,8° (C_5H_5N) ,который без очистки обрабатывают 1 *л* CH_3OH и 600 *мл* 3 н. HCl (15 мин. 60°), выделяют 9,4 *г* II, т. пл. 170—171° (из эф.), $[\alpha]^{20}D$ +139° (хлф.). Смесь 10 *г* II и 20 *мл* $(CH_3)_2C(OH)CN$ слегка нагревают до растворения II, разбавляют водой и получают III, выход 98%, т. пл. 160—161° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —21,4° (диоксан). 6 *г* сухого III, 50 *мл* C_6H_6, 7 *г* $(C_2H_5O)_3CH$, 3,5 *мл* абс. спирта и 0,3 *мл* спирт. р-ра 19 *мг* HCl нагревают 1 час при 65°, выделяют 3-этокси-17-циан-$\Delta^{3,5}$-19-норандростадиенол-17 (VII), выход 93%, т. пл. 178—180° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —147° (диоксан). Нагреванием на водяной бане (30 мин.) 1 *г* VII с 5 *мл* C_5H_5N и 0,5 *мл* воды получают 900 *мл* 3-этокси-$\Delta^{3,5}$-19-норандростадиенона-17 (VIII), т. пл. 140—141°, $[\alpha]^{20}D$ —87° (C_5H_5N). Аналогично I из III получают 3-этилендиокси-17-циан-Δ^5-19-норандростенол-17 (IX), выход 96%, т. пл. 199—200° (разл.; из эф.), $[\alpha]^{20}D$ ±0° (диоксан). 1 *г* IX при нагревании с C_5H_5N, как указано выше переходит в 900 *мг* 3-этилендиокси-Δ^5-19-норандростенона-17, т. пл. 131—132° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +175° (C_5H_5N). К р-ру алкоголята (из 10 *г* K и 250 *мл* *трет*-$C_5H_{11}OH$) прибавляют 10 *г* VII в 250 *мл* толуола и затем в течение 12 час. при ~ 20° пропускают C_2H_2, получают IV, выход 89%, т. пл. 200—202° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —25° (хлф.). К 10 *г* IX в 200 *мл* C_6H_6 добавляют р-р CH_3MgBr (из 7,3 *г* Mg), получают V, выход 90%, т. пл. 156—157° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{20}D$ +32° (хлф.). Аналогично IX и C_2H_5MgBr дают VI, выход 51%, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). VI получают также с выходом 76% при гидрировании IV над 5%-ным Pd/C в диоксане. Для II, V, VII и VIII приведены $\lambda_{макс}$ в УФ-спектре. [α]D указаны для *c* 1%.

С. Завьялов

21588. Био-реагенты. Вудфорд (Living reagents. Woodford F. P.), Chem. Ind. and Engng, 1956, 7, № 3, 31—37 (англ.)

Обзор по применению микробиологич. методов окисления у нереакционноспособных С-атомов в стероидах и тритерпеноидах. Библ. 16 назв.

А. Камерницкий

21589. Некоторые новые активные кортикостероиды. Гулд, Шапиро, Херцог, Джентлс, Хершберг, Чарни, Гилмор, Толксдорф, Эйслер, Перлман, Пеше (Some new active corticosteroids. Gould David, Shapiro Elliot L., Herzog Hershel L., Gentles Margaret J., Hershberg E. B., Charney William, Gilmore Marilyn, Tolksdorf Sibylle, Eisler Milton, Perlman Preston L., Pechet Maurice M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 502—503 (англ.)

Синтезированы и испытаны на биологич. активность Δ^6-дегидропреднизон (I) и Δ^6-дегидропреднизолон (II). Бромирование 21-ацетата преднизона N-бромсукцинимидом привело к 21-ацетату 6-бром-$\Delta^{1,4}$-прегнадиендиол-17 α, 21-триона-3, 11,20 (III), т. пл. 185—188° (разл.), [α]D +173°, который дегидробромировался кипячением с коллидином в 21-ацетат I (Ia), т. пл. 225—228°, [α]D +265°. При дибромировании 21-ацетата кортизона в CH_3COOH и последующем дегидробромировании с коллидином также был получен Ia. С другой стороны, микробиологич. дегидрирование Δ^6-дегидрокортизона (IV) или 21-ацетата IV (IVa) с помощью *Bacillus sphaericus* привело к I, две формы, т. пл. 235° (разл.) и 225° (разл.), [α]D +246°. 3-семикарбазон IVa был превращен в 3,20-дисемикарбазон IVa, т. пл. 320°, который при восстановлении $NaBH_4$ дал 3,20-дисемикарбазон Δ^6-дегидрокортизола, т. пл. 320°, расщепленный с помощью $CH_3COCOOH$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в Δ^6-дегидрокортизол (V), т. пл. 239—241°, [α]D +177°. Дегидрирование V с помощью *B. sphaericus* привело к II, т. пл. 239—243°, [α]D +100°. Расщеплением I с помощью $NaBiO_3$ получен $\Delta^{1,4,6}$-андростатриентрион-3,11,17, т. пл. 215° (разл.), [α]D +309° (ацетон), идентичный с полученным путем бромирования $\Delta^{1,4}$-андростадиентриона-3,11,17 с помощью N-бромсукцинимида и дегидробромирования образовавшегося 6-бром-$\Delta^{1,4}$-андростадиентриона-3,11,17, т. пл. 168° (разл.), [α]D +197°, с коллидином.

Биологич. испытания **I** и **II** показали следующие результаты (действие кортизона принято за 1): проба на отложение гликогена в печени 2,2 и 4,9, обмен электролитов 1 и 1, инволюция зобной железы 2,1 и 2,5, эозинопения 1 и 1,9 соответственно. Все [α]*D* определены при 25° и, кроме отмеченных, в диоксане. Для всех полученных в-в приведены спектральные характеристики. А. Камерницкий

21590. **Фотохимия ацетата преднизона. Бартон, Тейлор** (The photochemistry of prednisone acetate. Barton D. H. R., Taylor W. C.), Proc. Chem. Soc., 1957, March, 96 (англ.)

Облучение ацетата преднизона (I) в CH_3COOH УФ-светом приводит к фотоаналогу **I** (**II**), т. пл. 240—243° (из CH_3OH), [α]*D* +134° (*c* 0,51); 2,4-динитрофенилгидразон II, т. пл. 270—275° (из $CHCl_3$-CH_3OH). Строение II подтверждается его озонолизом (−50°, $CHCl_3$), приведшим к γ-лактону (**III**), т. пл. 143—145°, [α]*D* +128° (*c* 0,66). [α]*D* определены в $CHCl_3$. Приведены ИК- и УФ-спектральные характеристики II и III. А. Камерницкий

21591. **Гликозиды и агликоны. Сообщение 174. Гликозиды семян индийской конопли** *Corchorus capsularis* L. и *Corchorus olitorius* L. **Идентификация корхорина, корхоргенина и корхсуларина с строфантидином. Сен, Чакрабарти, Крейс, Тамм, Рейхштейн** (Die Glykoside der Jutesamen *Corchorus capsularis* L. und *C. olitorius* L. Identifizierung von Corchorin, Corchorgenin und Corchsularin mit Strophanthidin. Glykoside und Aglykone. 174. Mitteilung. Sen N. K., Chakrabarti J. K., Kreis W., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 588—592 (нем.)

Показано, что выделенные ранее из *Corchorus capsularis* L. и *Corchorus olitorius* L. корхорин, корхоргенин и корхсуларин (Soliman S., Saleh W., J. Chem. Soc., 1950, 2198; Sen N. K., J. Indian Chem. Soc., 1930, 7, 83; 1927, 4, 205; 1928, 5, 759; РЖХим, 1955, 40289) идентичны строфантидину (I). Вероятно, и корхортоксин, описанный Каррером (Karrer P., Banerjee P., Helv. chim. acta, 1949, 32, 2385), также идентичен I, что подтверждается близостью точек плавления обоих в-в и их производных. Таким образом, среди ранее выделенных из индийской конопли кристаллич. продуктов только два в-ва действительно представляют собой гликозиды: корхорозид А (II) и корхорозид Б (РЖХимБх, 1955, 3579). Гидролиз II приводит к I. Сообщение 173 см. РЖХим, 1958, 4771. Г. Сегаль

21592. **Гликозиды и агликоны. Сообщение 175. Гликозиды семян** *Corchorus capsularis* L. **Крейс, Тамм, Рейхштейн** (Die Glykoside der Samen von *Corchorus capsularis* L. Glykoside und Aglykone, 175. Mitteilung. Kreis W., Camm Ch, Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 593—604 (нем.)

Из семян индийской конопли *Corchorus capsularis* L. без предварительной ферментации была извлечена с помощью $CHCl_3$-CH_3OH смесь гликозидов, которая, судя по данным хроматографирования на бумаге, состоит в основном из двух в-в: гликозида D (I) и гликозида E (II). Фракция **а**, выход 0,36%, выделенная экстракцией смесью $CHCl_3$-CH_3OH (4:1), содержит главным образом аморфный I, тогда как из фракции **б**, выход 0,66%, извлеченной с помощью $CHCl_3$-CH_3OH (3:2), хроматографированием на Al_2O_3 выделен аморфный II. При кипячении в CH_3OH в присутствии разб. H_2SO_4 в течение 30 мин. I и II дают строфантидин (III), т. пл. 136—140° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +43,5±2° (*c* 1,4848; CH_3OH). Расщеплением 140 *мг* фракции **а** с помощью фермента улитки *Helix pomatia* по известной методике (Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 46) получен продукт, который хроматографируют на кизельгуре. С помощью $CHCl_3$ вымывают 45 *мг* смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 17,9 *мг* (вымывают смесью $CHCl_3$-CH_3OH 99:1 и 95:5) корхорозида А (IV) (см. РЖХимБх, 1955, 3579) с тройной т. пл. 163—168°, 175°, 190—218° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +19,2±2° (*c* 1,393, CH_3OH), +18,5±1,5° (*c* 1,764; CH_3OH). Ди-О-ацетильное производное **IV**, т. пл. 141—145° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +25,4±2° (*c* 1,17; хлф.). Аналогичное расщепление 300 *мг* фракции **б** привело к 35,4 *мг* **IV**. Расщеплением 1,051 *г* фракции **а** с помощью 2,1 *г* строфантобиазы (Schmutz J., Reichstein T., Pharmac. Acta Helv., 1947, 22, 359) в 300 *мл* воды и 5 *мл* $CH_3C_6H_5$ (pH 5; 33°; 120 час.) и последующим экстрагированием $CHCl_3$ получают смесь, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 326 *г* **IV** (вымывают $CHCl_3$-CH_3OH, 99:1 и 98:2). Аналогично из 300 *мг* фракции **б** получают 30 *мг* **IV**. Кислым гидролизом в вышеуказанных условиях из 0,2 *г* **IV** получают 0,12 *г* **III** и 51,2 *г* сиропа, из которого выделена D-бойвиноза, т. пл. 76—81° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{26}D$ −0,5°+1,0±2° (конечное значение, *c* 1,368; вода); −10,4°+1,9±2° (конечное значение, *c* 1,807; CH_3OH). На основании данных, полученных при хроматографировании на бумаге, заключено, что I является дигликозидом (**IV** + 1 моль D-глюкозы), а более полярный II — тригликозидом (**IV** + 2 моля глюкозы или **IV** + 1 моль гентиобиозы). Сравнением мол. вращений установлено, что **IV** является β-D-бойвинозидом **III**. Г. Сегаль

21593. Гликозиды и агликоны. Сообщение 176. Гликозиды листьев ***Digitalis grandiflora*** Mill. **Репич, Тамм** (Die Glykoside der Blätter von Digitalis grandiflora Mill. (=Digitalis ambigua Murr.), Glykoside und Aglykone 176. Mitt. Repič R., Tamm Ch.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 639—662 (нем.)

Из 2,3 *кг* сухих листьев *Digitalis grandiflora* Mill. после предварительной ферментации и очистки, как описано ранее (Reichstein и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1821), извлечены смеси гликозидов: а) эфиром — фракция **а**, выход 0,223%, б) с помощью $CHCl_3$ — фракция **б**, выход 0,165% и смесью $CHCl_3$-спирт (4:1) — фракция **в**, выход 0,177%. Выходы отдельных фракций существенно не изменяются, если не проводится предварительной ферментации. Выделить индивидуальные кристаллич. гликозиды не удалось, поэтому все фракции были подвергнуты кислому гидролизу и образовавшиеся генины выделены хроматографированием на Al_2O_3. Из фракции **а** выделяют: генин В (I) $C_{21}H_{30}O_4$ (вымывают C_6H_6-$CHCl_3$, 99:1), выход 93 *мг*, т. пл. 278—282° (разл.; из бзл. и CH_3OH-хлф.-эф.), $[\alpha]^{24}D$ +67,0±1,5° (*c* 1,423; хлф.), дигитоксигенин (II) (вымывают тем же р-рителем), выход 80,2 *мг*, т. пл. 250—256° (из CH_3OH-эф. и хлф.-эф.), $[\alpha]^{26}D$ +19,7±1,5° (*c* 1,31; CH_3OH); генин D (III) $C_{21}H_{30}O_5$ или $C_{21}H_{32}O_5$ (вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$, 1:1), выход 73,2 *мг*, двойная т. пл. 284—286° и 296—304° (разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ −25,4±2° (*c* 1,05; хлф.-CH_3OH, 9:1), генин E (IV) $C_{21}H_{30}O_5$ или $C_{21}H_{32}O_5$ (вымывают тем же р-рителем), выход 46,2 *мг*, т. пл. 252—260° (испр., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ −12,6±2° (*c* 0,65; CH_3OH); а также следы

аморфного в-ва A (V). Из фракции б аналогично выделяют: 8,6 *мг* I; 31,8 *мг* II; 22,8 *мг* III; смесью $CHCl_3$-CH_3OH (95 : 5) вымывают генин F $C_{21}H_{34}O_5$ (VI), выход 73,2 *мг*, т. пл. 238—242° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}D$ 16,0 ± 1,5° (*c* 1,39; CH_3OH), и гитоксигенин, выход 2,3 *мг*, т. пл. 230—236° (из CH_3OH-эф.). Из фракции в выделяют тем же методом 47,8 *мг* II; 13,2 *мг* III и смесью C_6H_6 и C_6H_6-$CHCl_3$ (99 : 1) вымывают генин H (VII), выход 16 *мг*, т. пл. 160—162° (из бзл.-петр. эф.). Моноацетат I (VIII) имеет т. пл. 301—310° (из хлф.-бзл.-петр. эф. и сублимация), $[\alpha]^{22}D$ +49,9 ± 2° (*c* 1,15; хлф.); диацетат III (IX), т. пл. 208—215° (разл.; из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —161,5 ± 2° (*c* 0,86; хлф.); диацетат VI (X), т. пл. 222—228° ,разл.; из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ + +27,9±2° (*c* 0,9; хлф.). Из углеводной фракции выделены D-дигитоксоза (XI), т. пл. 104—114° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{22}D$ +28,4±2° (*c* 1,02; CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ 46,6±2° (конечное значение, *c* 0,95, в воде), и при гидролизе без предварительной ферментации — дигиланидобиоза, т. пл. 224—230° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +32,6±4° (*c* 0,55; в воде); кроме того, хроматографированием на бумаге установлено присутствие глюкозы и в-ва, которое может быть либо XI, либо цимарозой. *n'*-Нитродифенил-*n*-сульфонилгидразон XI, т. пл. 133—139° (из CH_3OH-эф.). **I, III, IV, VI** и **VII** по своим физ. и хим. свойствам родственны дигиненину (XII) и отнесены к группе C_{21}-генинов. На основании колориметрич. анализа по методу Фукса (Sci. pharm., 1951, 19, 73) показано, что исходная смесь гликозидов содержит примерно 75% тридигитоксидов C_{21}-генинов и 25% тридигитоксидов карденолидного типа (дигитоксина и гитоксина). На основании данных, полученных при хроматографировании на бумаге, предположено, что V является ангидродигитоксигенином. Судя по хим. свойствам, УФ- и ИК-спектрам в I, III и IV имеются насыщ. пятичленный цикл с CO-группой, а также изолированная двойная связь. I и IV содержат, вероятно, α-оксидогруппировку, а в III имеется ненасыщ. шестичленный цикл с CO-группой или CHO-группа; VI имеет эфирную C—O—C-группировку, а также насыщ. шестичленный цикл с CO-группой или алифатич. CO-группу, но не содержит двойной связи; I имеет одну OH-группу, III и IV — две, а VI, вероятно, три OH-группы, из которых одна в последнем в-ве не ацетилируется. На основании аналогии с гликозидами, выделенными из *Digitalis purpurea* L., сделано предположение, что в *Digitalis grandiflora* Mill. гликозиды являются тетрагликозидами (3 моля VIII и 1 моль D-глюкозы), которые благодаря энзимам, содержащимся в листьях, гидролизуются в тридигитоксиды. Приведены данные R_f для полученных в-в, кривые УФ-спектров I, III, VI, X и XII, данные об УФ-спектре VIII, кривые ИК-спектров I, III, IV, VI, VIII — X и XII. Г. Сегаль

21594. Калотоксин из калотропина; к строению калотропагенина. Гейгер, Хессе, Леттенбауэр, Шильдкнехт (Calotoxin aus Calotropin; zur Konstitution des Calotropagenins. Geiger W., Hesse G., Lettenbauer G., Schildknecht H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 11, 328 (нем.)

При стоянии р-ров калотропина $C_{29}H_{40}O_9$ (I) на воздухе и на свету поглощается 0,5 моля O_2 и образуется калотоксин $C_{29}H_{40}O_{10}$ (II). В темноте эта р-ция не происходит, а при искусств. освещении она сильно ускоряется. Согласно литературным данным, такое поведение характерно для сердечных ядов, имеющих у $C_{(10)}$ альдегидную группу и *транс*-сочленение колец *A* и *B*. I в отличие от II имеет в УФ-спектре дополнительный максимум поглощения, дает моно- и диоксим, а при титровании поглощает 1 *экв* щелочи. II дает только монооксим и поглощает 2 *экв* щелочи, что указывает на наличие в II 10-COOH-группы. Дегидрирование с помощью Se ушаридина (III), ранее химически связанного с I (Hesse G. и др., Liebigs Ann. Chem., 1939, **537**, 67), привело к изопропилциклопентенофенантрену (IV); аддукт **IV** с тринитрофлуореноном имеет т. пл. 120,5°. Таким образом, III, а следовательно, I и II имеют стероидную структуру. Калотропагенин (V) имеет, судя по УФ-спектру и хим. превращениям, такие же кислородные функции, как и коротоксигенин (РЖХим, 1956, 78234) и одну дополнительную OH-группу, которая ацетилируется и находится в кольце *C*, что установлено следующим путем: дегидрирование **V** с Se привело к углеводороду (т. пл. 148—152°) ряда 1,2-бензопирена, образующемуся через предварительный переход в C-нор-*D*-гомостероид, что может иметь место только при наличии OH-групп в кольцах *C* и *D*. Единственная OH-группа кольца *D* легко отщепляется и находится у $C_{(14)}$. При кислотной обработке **V** получен диен с сопряженной системой двойных связей (УФ-спектр) в кольце *C*, что говорит о возможности нахождения OH-группы в положении 11α, а не 12α, как предполагалось ранее (Hirschmann R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 2694). Г. Сегаль

21595. Исследование алкалоидов видов *Fritillaria* XI. Доказательство идентичности сипеимина с империалином. Чжу Цзы-цин, Хуан Вэнь-куай, Лу Жэнь-жун. **XII. Дегидрогенизация пеимина селеном и оксидация и редукция пеимнина.** Чжу Цзы-цин, Лу Жэнь-жун, Хуан Вэнь-куй, Хэ Фын-цинь. **XIII. Функции третьего атома кислорода пеимина, пеимнина и сипеимина.** Хэ Фын-цинь, Лу Жэнь-жун, Лю Чжу-цзинь, Чжу Цзы-цин. **XIV. Некоторые новые производные сипеимина и разница молекулярного вращения.** Хуан Вэнь-куай, Лу Жэнь-жун, Лю Чжу-цин, Чжу Цзы-цзинь (貝母植物鹼研究. XI. 西貝素與 Imperialin 係同一物的証明. 朱子清, 黃文魁, 陸仁榮. XII. 貝母素甲的硒脫氫及貝母素乙的氧化與脫氧. 朱子清, 陸仁榮, 黃文魁, 何鳳珍. XIII. 貝母素甲, 貝母素乙及西貝素第三氧原子的功能. 何鳳珍, 陸仁榮, 劉鑄晉, 朱子清. XIV. 西貝素的新衍生物及旋光差. 黃文魁, 陸仁榮, 劉鑄晉, 朱子清), 科學通報, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 7, 207—208; № 12, 371—372, 372; № 13, 404 (кит.)

XI. Сравнением свойств оснований, солей и различных производных показано, что алкалоид сипеимин (I), выделенный авторами ранее из китайских видов *Fritillaria*, идентичен алкалоиду империалину (II), выделенному Бойтом из *Fritillaria imperialis* L. (РЖХим, 1955, 3854). Т-ры плавления смешанных проб оксимов и изотиоцианатов I и II не дают депрессии. ИК-спектры I и II идентичны.

XII. При дегидрировании пеимина (I) селеном при 340—350° получено кристаллич. основание, идентич-

ное верантридину. Показано, что I и пеиминин (II) имеют скелет строения (III). Окислением II CrO_3 получен дикетон пеиминон $C_{27}H_{41}O_3N$ (IV), т. пл. 154°, $[\alpha]^{15}D$ —58,3° (сп.), $[\alpha]^{13}D$ —58,5° ($CHCl_3$). Хлоргидрат диоксима IV, т. пл. > 350°. Восстановлением IV по методу Кижнера-Хуан-Минлона получен пеиминан $C_{27}H_{45}N$, т. пл. 123—124°, $[\alpha]^{12}D$ —36,3° ($CHCl_3$), растворим в разб. к-те, эфире, бензоле, трудно растворим в CH_3OH, C_2H_5OH; пикрат, т. пл. 224°.

XIII. Установлено, что в молекуле пеимина (I) $C_{27}H_{45}O_3N$, пеиминина (II) $C_{27}H_{43}O_3N$ содержится три атома O. В I два атома O находятся в виде вторичных OH-групп, во II один атом O карбонильный, другой во *втор*-OH-группе. Третий атом O в I и II сравнительно не активен. В I определено 3 активных атома H (по Церевитинову), два определены при 20°, третий при 75°; очевидно, третий атом O в I и II находится в виде третичной OH-группы. В сипеимине (III) $C_{27}H_{43}O_3N$ три атома O находятся в карбониле, *втор*-OH и *трет*-OH, что подтверждено ИК-спектром. При ацетилировании III получено триацетильное производное $C_{33}H_{49}O_6N$ (по енольной форме), т. пл. 118°, $[\alpha]D$ —34,0° (в $CHCl_3$). Из дезокси-III $C_{27}H_{45}O_2$ получено диацетильное производное $C_{31}H_{49}O_4N$, т. пл. 222°, $[\alpha]D$ 0° ($CHCl_3$).

XIV. Дезоксисипеимин (I) $C_{27}H_{45}O_2N$ при окислении CrO_3 дает дезоксисипеиминон $C_{27}H_{43}O_2N$, т. пл. 189—190°, $[\alpha]D$ +18,7° (C_2H_5OH), $[\alpha]D$ +25,5° ($CHCl_3$). Ацетильное производное I $C_{29}H_{47}O_3N$, т. пл. 222°, $[\alpha]D$ +4,9° ($CHCl_3$). Бензоильное производное II (II — сипеимин) $C_{34}H_{47}O_4N$, т. пл. 186°, $[\alpha]D$ —20,2° ($CHCl_3$). Бензоильное производное I $C_{34}H_{49}O_3N$, т. пл. 212° $[\alpha]D$ —1,4° ($CHCl_3$). Ацетильное производное II при действии $C_6H_5CO_3H$ дает соответственно N-окись $C_{29}H_{45}O_5N$, т. пл. 244—246°. При восстановлении II $LiAlH_4$ получен изосипеиминол $C_{27}H_{45}O_3N$, т. пл. 201°, $[\alpha]D$ —7,4° (сп.). При гофмановском расщеплении или окислении $(CH_3COO)_4Pb$ II не подвергается изменению. Дегидрировать II или сипеиминон не удалось. Приведены разницы мол. вращения II и его производных. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 11441. Чэнь Чан-бай

21596. **Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 24. К изучению C-калебассина и изо-калебассина. Бернауер, Шмид, Каррер** (Zur Kenntnis des C-Calebassins und Isocalebassins. 24. Mitteilung: über Calebassenalkaloide. Bernauer K., Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 731—736 (нем.)

Бесцветный калебассин (I) под действием сильных к-т переходит в желтый изокалебассин (II). Йодид I при каталитич. гидрировании дает тетрагидрокалебас-

CH_3—$\overset{+}{N}$⟨CH_2—C(=$CHCH_3$)⟩C⟨ ; N—{$C_{28}H_{32}O_2N_2$}—C I

синйодид (III), который под действием к-ты изомеризуется в йодгидрат изо-тетрагидрокалебассина (IV). Последний при гидрировании в 0,01 н. NaOH претерпевает расщепление по Эмде, причем получается тетрагидрооснование, которое при модифицированном окислении CrO_3 дает, кроме CH_3COOH, пропионовую к-ту и метилэтилуксусную к-ту (V). Одна из CH_3-групп в V происходит из метиленовой группы при $N_{(b)}$ IV, другая из этилиденовой боковой цепи, присутствие которой в I и II доказывается результатом озонирования. Положение этилиденовой группы по отношению к $N_{(b)}$ такое же, как в алкалоидах мавакурине, флуорокурине, C-курарине, C-алкалоиде T и тетрафиллицине. 140 *мг* йодида I с 0,5 *мл* конц. HCl нагревают 2 мин. на кипящей водяной бане, высушивают, пропуская струю N_2, остаток кристаллизуют из 5 *мл* 0,1 н. HCl при прибавлении 45 *мг* NaJ, выход йодгидрата йодида II, $C_{40}H_{50}O_2N_4J_2 \cdot HJ$ (VI) 57 *мг*. 6,82 *мг* VI в 10 *мл* 0,01 н. NaOH гидрируют с 80 *мг* PtO_2 при 20°, через 40 мин. (поглощаются 2 моля H_2) выделяют 4 *мг* основания Эмде, $C_{40}H_{52}O_2N_4$. 56,3 *мг* йодида I гидрируют с Pt из 350 *мг* PtO_2 при 18°/711 *мм*, выделяют 30 *мг* III, $C_{40}H_{54}O_2N_4J_2 \cdot 2H_2O$. 15 *мг* йодгидрата III с 0,2 *мл* конц. HCl нагревают 100° 2 мин., высушивают, пропуская N_2, поступают аналогично выделению йодида I, получают 10,3 *мг* йодида IV, $C_{40}H_{54}O_2N_2J_2 \cdot HJ$ (VII). 7,66 *мг* VII гидрируют с Pt из 134 *мг* PtO_2 при 20° в 10 *мл* 0,01 н. NaOH, после поглощения 0,460 *мл* H_2 выделяют продукт р-ции, который окисляют CrO_3, хроматограмма показывает присутствие CH_3COOH, пропионовой к-ты и V. Сообщение 23 см. РЖХим, 1958, 8125. К. Уткина

21597. **О Δ^1-пиперидеине и родственных соединениях. Сообщение VI. Превращение Δ^1-пиперидеина в тетрагидроанабазин в условиях клетки. Шёпф, Браун, Комцак** (Über Δ^1-Piperidein und verwandte Verbindungen. VI. Mitteilung. Der Übergang von Δ^1-Piperidein in Tetrahydro-anabasin unter zellmöglichen Bedingungen. Schöpf Clemens, Braun Franz, Komzak Alfred), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1821—1833 (нем.)

В условиях, близких к условиям в клетке растения, Δ^1-пиперидеин (I) превращается путем альдимной конденсации в тетрагидроанабазин (II). Одновремен-

Iа (цикл. $\overset{+}{N}H$) X^- $\underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}}$ (цикл. NH, OH) Iб

ное существование в р-ре I при pH 3—8 двух таутомерных форм: Iа и Iб обеспечивает высокий выход II (88%; pH 7,8). В сильнощел. среде (pH ⩾ 13) ввиду отсутствия в Iб активной CH_2-группы имеет место тримеризация Iб (по типу образования альдегидаммиака) до α- и β-тримеров. Сильно зависящая от pH скорость р-ции I → II достигает максимума при pH 7,8. Подробно обсуждаются механизм р-ции и кинетика. Авторы считают весьма вероятным, что благодаря легкости синтеза II в условиях клетки он является исходным в-вом в биогенезе некоторых алкалоидов. Р-цию вели с 0,1 *M* водн. р-ром I·HCl в буферных смесях при 25°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 77997. А. Беликов

21598. **Аконитовые алкалоиды. XXXIII. Идентификация γ-оксодельфинина. Пеллетьер, Джейкобс, Ратгеб** (The aconite alkaloids. XXXIII. The identity of γ-oxodelphinine. Pelletier S. William, Jacobs Walter A., Rathgeb Paul), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1514—1515 (англ.)

При нагревании и действии HNO_2 главным продуктом превращения дельфинина (I) является оксидельфинин $C_{33}H_{45}O_{10}N$ (II). Положение гидроксильной группы в II углерода, соседнего с N-атомом, и ее вторичный характер доказаны окислением II $KMnO_4$ в ацетоне с образованием нейтр. γ-оксодельфинина (III), который, как первоначально полагали, отличается от β-оксодельфинина (IV) (см. РЖХим, 1957, 57634). Однако окисление тщательно очищ. II (т. пл. 190—194° (из абс. сп.); $[\alpha]^{29}D$ —0,8°; c 2,5; абс. сп.) приводит к продукту, идентичному IV. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1957, 60702. В. Быховский

21599. **Об алкалоидах *Thalictrum minus* L. Строение тальмина. Юнусов С. Ю., Исмаилов З. Ф.,** Докл. АН УзССР, 1956, № 12, 21—24 (рез. узб.)

Изучено строение тальмина $C_{20}H_{23}O_3N$ (I) (РЖХимБх, 1958, 2007) и предложена его ф-ла. При действии CH_3COCl на I получено неосновное в-во, после окисления которого конц. HNO_3 (*d* 1,4) выделена к-та

$C_{16}H_{12}O_{10}N_2$ (II), т. пл. 251—253°; диметиловый эфир, т. пл. 150—151°. При нагревании йодметилата I с 30%-ным р-ром KOH в CH_3OH получен *дес*-N-метилтальмин (III), т. пл. 108—112°; хлоргидрат, т. пл. 124—126°; пикрат, т. пл. 175—177°. II получают также при окислении I и III конц. HNO_3. III с CH_3J дает йодметилат, т. пл. 148—150° (разл.), при гофманском распаде которого отщепляется $(CH_3)_3N$ и образуется безазотистое в-во $C_{18}H_{18}O_3$ (IV), т. пл. 211—212°; ацетильное производное, т. пл. 235—237°; фенилуретан, т. пл. 271—272°. IV восстановлено с Pt из PtO_2 до дигидропроизводного (V), т. пл. 172—173°; ацетильное производное V, т. пл. 202—203°. При окислении V $KMnO_4$ получены к-ты: $C_{16}H_{14}O_6$ (VI), т. пл. 281—283°; диметиловый эфир, т. пл. 94—95°, и пропионовая. VI образуется также при окислении I CrO_3 и $KMnO_4$ и III — $KMnO_4$. При нагревании VI с меднохромовым катализатором в хинолине получено нейтр. в-во $C_{14}H_{14}O_2$, т. пл. 79—80°; при перегонке VI с Zn-пылью — дифенил. Это указывает, что VI является диметоксидифеновой к-той. При перегонке I с Zn-пылью образуется фенантрен. Авторы предполагают, что I является производным фенантрена, конденсированного с пиридином в положениях 9 и 10. Авторы предлагают для в-в, выделенных из растений и имеющих в своей основе эту систему, название производных трифенилидина.

Т. Платонова

21600. 16-кетонохимбан. Хилл, Минч (16-ketoyohimbane. Hill Richard K., Muench Karl), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1276—1277 (англ.)

Апонохимбановая к-та (I) по р-ции Шмидта превращена в 16-кетонохимбан (II). Последний восстановлен в нохимбан (III). 6,7 *г* хлоргидрата I в 30 *мл* конц. H_2SO_4 перемешивают до окончания выделения HCl (газа) и прибавляют по каплям 60*мл* 0,6 н. р-ра NH_3 в $CHCl_3$, через 30 мин. смесь выливают в ледяную воду, водн. р-р подщелачивают NH_4OH и экстрагируют $CHCl_3$, выход II 20%; II · ½H_2O, т. пл. 283—285° (из сп.); II, т. пл. 274—276° (разл.; из ксилола); оксим, т. пл. 316—319° (разл.; из CH_3OH). 0,46 *г* II, 0,2 *г* NaOH и 3 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ кипятят 70 мин. в 8 *мл* диэтиленгликоля, воду и N_2H_4 отгоняют, остаток нагревают 4 часа при 197°, разбавляют водой и экстрагируют $CHCl_3$, выход III 75%, т. пл. 204—206° (возогнан при 150°/0,01 *мм*; перекристаллизован из сп.).

Е. Цветков

21601. Четвертичные аммонийные соли, полученные из (—)-лупинина. Фодор, Шаллаи, Дутка (Quaternary ammonium salts derived of (—)-lupinine. Fodor G., Sallay I., Dutka F.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1—4, 77—79 (англ.)

Изучена конфигурация оксиметильной группы относительно N-атома в (—)-лупинине (I). Действием на I $CH_2JCOOC_2H_5$ (II) получены эпимерные йодиды. При ~ 20° из 1,07 *г* I и 1,284 *г* II в 3 *мл* абс. C_6H_6 получен эпимер (III) с т. пл. 154°, $[\alpha]^{24}D$ —49,06° (*с* 1,591). При 95° (22 часа в запаянной трубке, затем 43 часа при ~ 20°) из 0,354 *г* I и 0,428 *г* II в 1 *мл* абс. спирта и 3 *мл* абс. C_6H_6 получен эпимер (IV), т. пл. 148—150°, $[\alpha]^{24}D$ —84,76° (*с* 1,05). Кипячением в 10 *мл* воды в запаянной трубке (24 часа при 95°) III (0,15 *г*) превращен в в-во (V), т. пл. 150—152°, $[\alpha]^{24}D$ +16,67° (*с* 1,5). При действии избытка Ag_2O в 25 *мл* воды (встряхивание 2 часа) и последующем кипячении (5 час.) III (1,532 *г*) образует бетаин, т. пл. 244°, $[\alpha]^{26}D$ +9,91° (*с* 1,029). Кипячение бетаинов, полученных из III, IV, V с HBr или HJ, к лактонизации не приводит. Все $[\alpha]D$ измерены в воде.

Л. Нейман

21602. Изучение строения аннотинина. Уиснер, Эр, Фаулер, Валента (Definition of the periphery of annotinine. Weisner K., Ayer W. A., Fowler L. R., Valenta Z.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 564—565 (англ.)

Для кетоэфира $C_{17}H_{23}O_4N$, т. пл. 200° (РЖХим, 1957, 23171) предложена частичная ф-ла (I). При окислении SeO_2 получена смесь 4 в-в; $C_{17}H_{21}O_4N$ (II), т. пл. 144—145°; $C_{17}H_{21}O_5N$ (III), т. пл. 246,5—247°; в-во (IV) (рассматривается как эпимер III), т. пл. 212—213°; $C_{17}H_{19}O_4N$ (V), т. пл. 127—128°. Обработкой I Br_2 в CH_3COOH получен дибромид $C_{17}H_{21}O_4NBr_2$ (VI), т. пл. 163—163,5°. Гидролиз VI NaOH в диоксане с последующей реэтерификацией приводит к в-ву IV с выходом 60%. Гидрирование V с Pt из PtO_2 в CH_3COOH приводит к ранее описанному оксиэфиру $C_{17}H_{25}O_4N$ (VII). $NaBH_4$ восстанавливает II в спирт $C_{17}H_{23}O_4N$ (VIII), т. пл. 235—236°. CH_3ONa в кипящем метаноле изомеризует VIII в I. При окислении IV $KMnO_4$—HJO_4 получены HCOOH и янтарная к-та. Из I с колич. выходом получено бензилиденовое производное $C_{24}H_{27}O_4N$,

I-IV, VII IX

I R = α-$COOCH_3$, R′ = H, X = O; II R = $COOCH_3$, R′ = H, X = O; III, IV R = $COOCH_3$, R′ = OH, X = O; VII R = β-$COOCH_3$, R′ = H, X = α-H + β-OH. I, VII ⋯ простая связь, II—IV ⋯ двойная связь

т. пл. 212—213°; этим же путем было получено аморфное фурфурилиденовое производное, которое после озонирования и разложения в CH_3COOH с H_2O_2 образует к-ту, теряющую при 110—160° 1 моль CO_2, и превращается в дикарбоновую к-ту $C_{15}H_{21}O_5N$, т. пл. 304°. Предложена возможная ф-ла аннотинина (IX).

Л. Шахновский

21603. Синтез диктамнина. Сато, Ота (ジクタムニンの合成に關する研究. 佐藤匡, 大田正樹), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1630—1631 (японск.)

Алкалоид *Skimmia repens* Nakai диктамнин (I) синтезируют из 2,4-дихлор-3-β-хлорэтилхинолина, который после 3 час. обработки по Грандону (РЖХим, 1956, 68358) дает смесь 2-окси-3-β-хлорэтил-4-хлорхинолина, т. пл. 190°, и дигидро-I (II), т. пл. 113°. При кипячении с Na в CH_3OH эта смесь полностью превращается в II. Последний 45 мин. обрабатывают N-бромсукцинимидом с добавкой $(C_6H_5COO)_2$, получают монобромид, т. пл. 120°, который при 2-часовом нагревании с CH_3OH и Na до 100° дает I.

Н. Швецов

21604. Проблемы строения производных котарнина. II. Структура продуктов конденсации котарнина с азотсодержащими соединениями. Беке, Харшаньи (Kotarninszármazékok szerkezeti problémái. II. A kotarnin nitrogénvegyületekkel képezett kondenzációs termékeinek szerkezete. Beke Dénes, Harsányi Kálmán), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 6, 201—204 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. Sci. hung. 1957, 11, № 3-4, 303—307 (нем.; рез. русск., англ.); Ж. общ. хим., 1957, 27, № 8, 2108—2112

Проведено каталитич. гидрирование на Pd продуктов конденсации котарнина с анилином — анилиногидрокотарнина («котарнинанила») (I), с гидроксил-

амином — β-1-гидрокотарнилгидроксиламина (II), с фенилгидразином — α-(1-гидрокотарнил)-β-фенилгидразина (III), с фталимидом — 1-фталимидогидрокотарнина (IV) и 1-уреидогидрокотарнина (V). В результате гидрогенолиза I образовались гидрокотарнин и анилин (с выходом, близким к теоретич.) вместо замещ. фенилбензиламина, ожидаемого на основании ранее предполагавшейся структуры с открытой цепью. Аналогичные продукты получили и при гидрогенолизе II, III, IV, V: гидрокотарнин и соответствующее азотсодержащее соединение. Под влиянием $NaHSO_3$ I, II, III, IV, V очень легко разлагаются с образованием Na-соли гидрокотарнин-1-сульфокислоты. Эти р-ции можно объяснить, лишь предположив, что вышеуказанные соединения имеют кольцевую структуру (*A*), что подтверждается отсутствием полосы сопряжения двойной связи с ароматич. ядром *A* в УФ-спектре I,

A: CH_3O, NHX, NCH_3

IX — C_6H_5, II X — OH, III X — NHC_6H_5
IV H + X — $(CO)_2C_6H_4$ V X — $CONH_2$

а в случае II — его способностью образовывать наряду с монохлоргидратом дихлоргидрат (VI). Для получения VI растворили при нагревании 2,52 *г* β-1-гидрокотарнилгидроксиламина в смеси из 10 *мл* абс. спирта и 5 *г* 30%-ного р-ра HCl в абс. спирте. После охлаждения получили 2,04 *г* **VI.** Гидрирование всех вышеуказанных соединений протекало очень легко, тогда как N-бензоилкотарниноксим, заведомо имеющий структуру с открытой цепью, в тех же условиях не гидрировался. К р-ру 4,5 *г* фенилгидразина и 4,8 *г* CH_3COONa в 45 *мл* воды добавляют 7,11 *г* котарнина и 10% р-р NaOH до щел. р-ции на фенолфталеин. Выход III 95%, т. пл. 80—82° (из петр. эф.), разлагается при хранении. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 4779.

А. Хаусманн

21605. **Проблемы строения производных котарнина. III. Структура «гидрокотарнинуксусной кислоты».** Беке, Харшаньи, Кёрёши (Katarninszármazékok szerkezeti problémai. III. A «hidrokotarninecetsav» szerkezete. Beke Dénes, Harsányi Kálmán, Kőrösi Jenö), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 6, 204—208 (венг.; рез. нем.); Acta chim. Acad. Sci. hung., 1957, 11, № 3-4, 309—306 (нем.; рез. русск., англ.); Ж. общ. хим., 1957, 27, № 10, 2760—2767

Для доказательства того, что «гидрокатарнинуксусная к-та» (I), считавшаяся до сих пор 6-метокси-4,5-метилендиокси-2-(β-метиламиноэтил)-коричной к-той (Ia), не содержит двойной связи, ее подвергли каталитич. гидрированию (на Pd, скелетным Ni, Pt при ~20° и 1 *ата* в CH_3OH, лед. CH_3COOH и воды) и восстановлению 3%-ной амальгамой Na. При этом присоединения H_2 не наблюдалось. При бромировании I происходит не присоединение, а замещение H на Br с образованием бромгидрата 1-(5-бромгидрокотарнил)-уксусной к-ты (II), что подтверждается также идентичностью II с к-той, полученной из 5-бромкотарнина, малоновой к-ты и пиридина. Поведение I по отношению к гидрированию и бромированию можно объяснить, предположив для нее кольцевую структуру, подтверждаемую и спектроскопич. данными: в спектре I в УФ-области не наблюдается характерного для производных стирола $\lambda_{макс}$ 330 *мμ*. Следовательно, I имеет строение 2-метил-8-метокси-6,7-метилендиокси-1-карбоксиметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (1-гидрокотарнилуксусной к-ты) (III). При нагревании III с $(CH_3CO)_2O$ получили N-ацетильное производное. Из метилового эфира III действием CH_3J получен йодметилат метилового эфира **III** (**IV**), т. пл. 119°. При кипячении **IV** со смесью 1 *мл* воды и 2 *мл* 10%-ного NaOH (1,5 часа) не наблюдалось отщепления триметиламина, которого можно было бы ожидать на основании структуры с открытой цепью. Следовательно, **IV** имеет кольцевую структуру, отвечающую приведенному названию. Правильность этого положения доказали следующим путем: действием HJ на 6-метокси-4,5-метилендиокси-2-(β-диметиламиноэтил)-коричную к-ту, полученную при кипячении **IV** с NaOH, получили соль, которая не идентична соединению, образующемуся при присоединении 1 моля HJ к **III.** Под влиянием избытка HJ и NaOH удалось получить и йодметилат метилового эфира **I** (**V**), т. пл. 199—200°. При кипячении **V** с NaOH отщепляется триметиламин, после подкисления щел. р-ра выделяется 2-винил-4,5-метилендиокси-6-метоксикоричная к-та. Из этого можно сделать вывод, что образование гидрата **IV** протекает в 2 стадии: вначале образуется йодметилат, имеющий кольцевую структуру, а затем под влиянием избытка HJ кольцо раскрывается, чему способствует присутствие активного H в α-положении и аминогруппы в β-положении. Синтез **III** из котарнина (**VI**) и малоновой к-ты не противоречит кольцевой структуре **VI.**

А. Хаусманн

21606. **Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 9. Новый синтез симметричных каротиноидов.** **Ислер, Монтавон, Рюэгг, Целлер** (Synthesen in der Carotinoid — Reihe, 9. Mitt. Neuer Aufbau symmetrischer Carotinoide. Isler O., Montavon M., Rüegg R., Zeller P.), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603,** № 1—3, 129—144 (нем.)

Синтезирован ряд симметричных каротиноидов по принципу $C_{14} + C_{12} + C_{14} = C_{40}$. Р-цией 168 *г* тиглинового альдегида с $BrMgC{\equiv}CMgBr$ синтезируют 167 *г* 3,8-диметилдекадиен-2,8-ин-5-диола-3,7, т. пл. 67—68°, который (40 *г*) под влиянием 10%-ной H_2SO_4 (24 часа, 20°, атмосфера N_2) претерпевает аллильную перегруппировку (АП) в 3,8-диметилдекадиен-3,7-ин-5-диол-2,9 (I), выход 37 *г*, т. пл. 90—93° (из бзл.). Окислением 40 *г* I MnO_2 (24 часа, 20°, атмосфера N_2) получают 36 *г* 3,8-диметилдекадиен-3,7-ин-5-диона-2,9 (II), т. пл. 108—109° (из CH_3OH). Р-ция 86,5 *г* II с $HC(OC_2H_5)_3$ (III) в абс. спирте в присутствии H_3PO_4 и *п*-$CH_3C_6H_4$-SO_3H приводит к 152 *г* 3,8-диметил-2,2,9,9-тетраэтоксидекадиен-3,7-ина-5 (IV), $n^{24}D$ 1,4920, который при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ или $POCl_3$ в смеси толуола с пиридином дает 78 *г* 3,8-диметил-2,9-диэтоксидекатетраен-1,3,7,9-ина-5 (V), т. пл. 59—60° (из CH_3OH). Конденсацией 186 *г* 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-2-метил-1,1-диэтоксибутена-2 с 79 *г* V в присутствии 10%-ного р-ра $ZnCl_2$ в C_6H_6-этилацетате при (20°, 15 час.) и последующим гидролизом (CH_3COONa-водн. CH_3COOH, 95°, 5 час. атмосфера N_2) синтезируют 131 *г* 1,18-ди(2′,6′,6′ - триметилциклогексен-1′-ил) - 3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,7,11,14,16-ин-9-диона-6,13 (VI), т. пл. 172—173° (из CH_2Cl_2-CH_3OH или петр. эф.), который при восстановлении Al-изопропилатом дает соответствующий диол. Последний при обработке 23%-ным р-ром HCl в спирте претерпевает АП и дегидратацию (ДГ), образуя 93 *г* 15,15′-дегидро-β-каротина (VII), который при частичном гидрировании и изомеризации переходит в β-каротин (VIII). В условиях синтеза **VI** 22,4 *г* 4-(2′,6′,6′-триметилциклогексадиен-1′,3′-ил)-2-метил-1,1-диэтоксибутена-2 и 9,85 *г* **V** дают 10 *г* 1,18-ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексадиен-1′,3′-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,7,11,14,16-ин-9-диона-6,13 (IX), т. пл. 153—154° (из CH_2Cl_2 + + CH_3OH). Восстановлением последнего Al-изопропилатом, последующей АП и ДГ (как при синтезе **VII**) получают 3,4,3′,4′,15,15′-трисдегидро-β-каротин (**X**), т. пл. 165—167° (из CH_2Cl-CH_3OH), который переводят (как **VIII**) в 3,4,3′,4′-бисдегидро-β-каротин (**XI**). Дей-

ствием III на 25 *г* 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-2,6-диметилоктатриен-2,4,6-аля-1 (0,6 *мл* H_3PO_4, 10 *мл* абс. спирта, 20°, 24 часа) синтезируют 31 *г* 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-2,6-диметил-1,1-диэтоксиоктатриена-2,4,6 (**XII**), $n^{23}D$ 1,5320, 25 *г*, которого при конденсации с 8,9 *г* **V** (в условиях синтеза **VI**) дают 1,26-ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-3,7,11,16,20,24-гексаметил-8,10,10,17,17,19-гексаэтоксигексакозаоктаен-2,4,6,11,15,20,22,24-ин-13, $\lambda_{макс}$ 280, 292 *mμ* (*E* 1230, 1005; в петр. эф.). Гидролиз последнего приводит к 10 *г* 1,26 ди-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-3,7,11,16,20,24-гексаметилгексакозадекаен-2,4,6,8,11,15,18,20,22,24-ин-13-диона-10,17 (**XIII**), т. пл. 167—168° (из бзл.-сп.). Восстановлением, АП и дегидратацией (как при синтезе **VII**) 8 *г* **XIII** переводят в 3,5 *г* 19,19′-дегидродекапрено-β-каротина (**XIV**), т. пл. 189—190° (из бзл.-петр. эф.), который при частичном гидрировании над катализатором Линдлара дает декапрено-β-каротин (**XV**), т. пл. 193—195° (из бзл.-сп.). При испытаниях на крысах, на активность витамина А, **XV** оказался на 10% менее активным, чем **VIII**. Конденсация 7,6 *г* 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-ацетоксициклогексен-1′-ил)-2-метил-1,1-диэтоксибутена-2 и 2,75 *г* **V** и последующий гидролиз в вышеуказанных условиях приводят к 1,18-ди-(2′,6′,6′-триметил-4-ацетоксициклогексен-1′-ил)-3,7,12,16-тетраметилоктадекагексаен-2,4,7,11,14,16-ин-9-диону-6,13 (**XVI**) (3,2 *г*), т. пл. 174—175° (из этилацетата или $CH_2Cl_2 + CH_3OH$). Восстановлением, ДГ и АП из 2,6 *г* **XVI** получают 0,9 *г* 15,15′-дегидрозеаксантина (**XVII**), т. пл. 207—208° (из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$). Частичным гидрированием 0,8 *г* **XVII** переводят в 15,15′-*цис*-зеаксантин, который при кипячении в петр. эфире (20 час., атмосфера N_2) изомеризуется в сполна трансоидный зеаксантин (**XVIII**) (0,6 *г*), т. пл. 205—206° (из этилацетата-CH_3OH). Этерификацией 0,65 *г* **XVIII** хлорангидридом пальмитиновой к-ты синтезируют 1,15 *г* физалиена (**XIX**), т. пл. 95—96° (из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$). **XVII** получают также и другим путем. Конденсацией 23,5 *г* 4-(2′,6′,6′-триметил-4′-кетоциклогексилиден)-2-метил-1,1-диэтоксибутена-2 с 10 *г* **V** в присутствии $ZnCl_2$ и эфирата BF_3 с последующим гидролизом получают смесь, которую хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром-CH_2Cl_2 (1 : 1) вымывают 12 *г* в-ва с $\lambda_{макс}$ 295, 372 *mμ* (*E* 415, 920), 31 *г* которого восстанавливают изопропилатом Al. После ДГ и АП выделяют 4,4 *г* **XIII**. Приведены данные об УФ-спектрах I—XIX. Сообщение 8 см. РЖХим, 1958, 1454.

Г. Сегаль

21607. Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 10. Применение реакции Виттига для синтеза эфиров биксина и кроцетина. Ислер, Гутман, Монтавон, Рюэгг, Ризер, Целлер (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 10. Mitteilung. Anwendung der Mittig-Reaktion zur Synthese von Estern des Bixins und Crosetins. Isler O., Gutmann H., Montavon M., Rüegg R., Ryser G., Zeller P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1242—1249 (нем.; рез. англ.)

Синтезированы эфиры полиендикарбоновых к-т, норбиксина (I) и кроцетина (II) общей ф-лы $Z(COOR)_2$ (для I и II а $R = CH_3$, б $R = C_2H_5$, в $R = н\text{-}C_{16}H_{33}$) по методу Виттига. **Iа, б, в** получают из 2,6,11,15-тетраметилгексадекагептаен-2,4,6,8,10,12,14-диаля-1,16 (**III**) и $(C_6H_5)_3P{=}CHCOOR$ (**IV**), приготовленного из $BrCH_2$-COOR (**V**) через $BrP(C_6H_5)_3CH_2COOR$ (**VI**). **IIа, б, в** синтезируют конденсацией 4,9-диметилдодекапентаен-2,4,6,8,10-диаля-1,12 (**VII**) с $(C_6H_5)_3P{=}C(CH_3)COOR$ (**VIII**), полученного из $CH_3CHBrCOOR$ (**IX**) через $(C_6H_5)_3PCH(CH_3)COOR$ (**X**) (здесь и далее для **IV, V, VI, VIII, IX** и **X** а $R = CH_3$, б $R = C_2H_5$, в $R = н\text{-}C_{16}H_{33}$). К р-ру 262 *г* $(C_6H_5)_3Li$ в 1200 *мл* C_6H_6 прибавляют по каплям (перемешивание, 30 мин.) 144 *г* **Vа**, перемешивают 12 час. Отфильтровывают осадок, промывают C_6H_6, петр. эфиром, получают **VIа**, выход 345 *г*, т. пл. 163°. Аналогично получают из **Vб** и **Vв** соответственно **VIб**, т. пл. 158°, **VIв**, т. пл. 223—224°. 42,9 *г* **VIб** в 1000 *мл* воды при обработке разб. NaOH (до щел. р-ции) переводят в **IVб**, т. пл. 116—117° [из этилацетата (ЭА) + петр. эф.]. В аналогичных условиях из **VIа** получают **IVа**, т. пл. 162—163° (из ЭА + петр. эф.), из **VIв** получают **IVв**, т. пл. 90—91° (из CH_3COOR). Смесь 262 *г* $(C_6H_5)_3Li$ в 1200 *мл* C_6H_6 и 158 *г* **IXа** перемешивают (2 часа, 70°), упаривают р-ритель, получают **Xа**, т. пл. 178—180° (из эф.). Обработка водн. р-ра **Xа** разб. натронной щелочью приводит к **VIIIа**, т. пл. 152—153° (из ЭА + петр. эф.). Аналогично из **IXб** и **IXв**, соответственно, через **Xб**, т. пл. 199—200°, и **Xв**, т. пл. 203°, получают **VIIIб**, т. пл. 156—157° (из ЭА + + петр. эф.), и **VIIIв**, т. пл. 68—69 (из ЭА). Смесь 1,5 *г* **III** и 4,3 *г* **IVа** в 50 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 6 час. (N_2), отфильтровывают осадок, промывают CH_3OH, получают **Iа**, выход 2 *г*, т. пл. 203° (из бзл.). С природным соединением депрессии т-ры плавления не дает. Из 1,08 *г* **VII** и 4,4 *г* **VIIIа** получают аналогично **IIа**, выход 1,5 *г*, т. пл. 225—227° (из бзл.). С природным **IIа** депрессии т-ры плавления не дает. Р-р 68 *г* **VIб** в 300 *мл* CH_2Cl_2 смешивают с 75 *мл* 2 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH, перемешивают 30 мин. и прибавляют р-р 19 *г* **III** в 300 *мл* CH_2Cl_2, кипятят 5 час. (N_2), получают **Iб**, фильтруют через 1 *кг* Al_2O_3, выход 22 *г*, т. пл. 199° (из бзл.). Аналогично 28 *г* **Xб** в 150 *мл* CH_2Cl_2 обработкой 26 *мл* 2 н. CH_3ONa в CH_3OH переводят в **VIIIб** и без выделения прибавляют к нему 5 *г* **VII** в 100 *мл* CH_2Cl_2, кипятят 5 час. (N_2), получают **IIб**, выход 4 *г*, т. пл. 216—218° (из бзл.). Аналогично получают **Iв**, т. пл. 114° (из бзл.), и **IIв**, т. пл. 90° (из бзл.). Приведены кривые ИК-спектров для природных и синтетич. **Iа, IIа** и УФ-спектров для синтетич. **Iа, IIа**.

Г. Воробьева

21608. Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 11. Получение α,β-ненасыщенных карбонильных соединений из аллилгалогенидов с помощью нитропарафинов. Монтавон, Линдлар, Марбет, Рюэгг, Ризер, Соси, Целлер, Ислер (Synthesen in der Carotiniod-Reihe, 11. Mitteilung α,β-Ungesättigte Carbonylverbindungen aus Allylhalogeniden mittels Nitroparaffinen. Montavon M., Lindlar H., Marbet R., Rüegg R., Ryser G., Saucy G., Zeller P., Isler O.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1250—1256 (нем.; рез. англ.)

Предложен новый метод получения α,β-ненасыщ. алифатич. и алициклич. моно- и диальдегидов и кетонов из аллилгалогенидов (I) с помощью нитропарафинов (II) по схеме: $>C{=}CRCHR'Hal$ I + $O \leftarrow N(ONa){=}{=}C<$ II $\rightarrow$ $[>C{=}CRCHR'ON(\rightarrow O){=}C<]$ (III) $\rightarrow >C{=}{=}CRCR'{=}O$ (IV) + $OHN{=}C<$. В р-ции могут быть использованы как первичные, так и вторичные I и II. Промежуточные в-ва (III) неустойчивы и разлагаются при низкой т-ре или незначительном нагревании на ненасыщ. карбонильное соединение (IV) и оксим. Данным методом успешно синтезирован ряд каротиноидных соединений: цитраль (V), ε-метилцитраль (VI), фарнезаль (VII), 2,6,6-триметилциклогексилиденацетальдегид (VIII), 3-метилпентен-2-ин-4-аль-1 (IX), 2,7-диметилоктадиен-2,6-ин-4-диаль-1,8 (X), 3,8-диметил-2,9-диоксодекадиен-3,7-ин-5 (XI). Синтез V осуществлен, исходя из линалоола (XII) через геранилбромид (XIII). Р-р 27,8 *г* **XII** в 50 *мл* абс. эфира обрабатывают 23,8 *г* PBr_3 (—5°, перемешивание) и перемешивают 1 час при —5°. Реакционную смесь выливают на лед, отделяют эфирный слой, из которого получают 43,4 *г* неочищ. **XIII**. К р-ру К-соли (**XIVа**) 2-нитропропана (**XIV**) (из 19,6 *г* **XIV** и 13,8 *г* KOH) в 22 *мл* воды и 140 *мл* изопропанола прибавляют при

перемешивании 43,4 *г* неочищ. **XIII** и выдерживают 20 мин. при 40—50°; добавляют 500 *мл* воды и экстрагируют петр. эфиром (т. кип. 40—50°). Эфирный р-р промывают 1 н. NaOH и 1%-ным р-ром $NaHCO_3$, сушат Na_2SO_4 и упаривают р-ритель, получают **V**, выход 21,6 *г*, т. кип. 70—72°/0,1 *мм*. Из природного и синтетич. неролидола обработкой PBr_3 и полученного фарнезилбромида — К-солью **XIV** получают **VII**; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 102—103° (из 1 *см* $CH_2Cl_2 + CH_3OH$). Аналогично, исходя из 3,6,7-триметилоктадиен-1,6-ола-3, получают **VI**, т. кип. 70°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4900. **VIII** синтезируют из 2,6,6-триметилциклогексанона-1 (**XV**) через 2,6,6-триметил-1-этинилциклогексанол-1 (**XVI**), 2,6,6-триметил-1-винилциклогексанол-1 (**XVII**) и 2,6,6-триметилциклогексилиденэтилбромид (**XVIII**). 28 *г* **XVI**, приготовленного из $LiC{\equiv}CH$ и **XV** в среде жидкого NH_3, гидрируют в 150 *мл* петр. эфира (т. кип. 80—100°) в присутствии 3 *г* катализатора Линдлара и 0,3 *г* хинолина, получают 28,3 *г* неочищ. **XVII**. Р-р неочищ. **XVII** в 60 *мл* абс. C_6H_6 смешивают с 16,7 *г* PBr_3 при перемешивании и нагревают до 50°; затем поддерживают т-ру ~ 65° и перемешивают 1 час (50—60°). Выделение **XVIII** проводят аналогично **XIII**, получают 37,6 *г* неочищ. **XVIII**. К р-ру 11,3 *г* KOH в 15 *мл* воды и 50 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (**XIX**) прибавляют при перемешивании и охлаждении 16,2 *г* **XIV** и перемешивают 1 час при ~ 20°, затем прибавляют р-р 37,6 *г* неочищ. **XVIII** в 100 *мл* **XIX** и перемешивают 18 час. при 30°, разбавляют 300 *мл* воды и экстрагируют петр. эфиром, получают 25 *г* неочищ. **VIII**. Для очистки р-р **VIII** в петр. эфире фильтруют через 150 *г* Al_2O_3, т. кип. 101—102°/11 *мм*, $n^{23}D$ 1,4977; фенилсемикарбазон, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). Для синтеза **IX** эфирный р-р 96 *г* 3-метилпентен-2-ин-4-ола-1 обрабатывают эфирным р-ром 36 *мл* PBr_3 в присутствии C_5H_5N (—15°) и перемешивают 2 часа (~ 20°), получают 1-бром-3-метилпентен-2-ин-4 (**XX**), выход 125 *г*, т. кип. 45—50°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5185—1,5203. Р-р Na-соли **XIV** (из 94 *мл* **XIV** и 37,5 *г* NaOH) в 37,5 *мл* воды и 183 *мл* CH_3OH, приготовленный путем перемешивания в течение 1 часа (т-ра 8—10°), прибавляют при 0—5° и перемешивании к 125 *г* **XX** в 100 *мл* CH_3OH. Реакционную массу перемешивают 5 час. (охлаждение), добавляют следы токоферола, выливают в ледяную воду, экстрагируют петр. эфиром, получают **IX**, выход 40 *г*, т. кип. 40—44°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4970—1,4995; ДНФГ, т. пл. 152°. **IX** неустойчив на воздухе. 2,7-диметил-3,6-диоксиоктадиен-1,7-ин-4 в CH_2Cl_2 обработкой 60%-ной HBr (25°, перемешивание 1 час) переводят в 1,8-дибром-2,7-диметилоктадиен-2,6-ин-4 (**XXI**). К р-ру 348 *г* NaOH в 1200 *мл* CH_3OH и 350 *мл* воды прибавляют 840 *г* **XIV** (перемешивание, охлаждение, атмосфера N_2, т-ра < 10°), перемешивают 1 час при 5—10°. Приготовленный таким образом р-р Na-соли **XIV** прибавляют (1—2 часа, 4—8°) к суспензии 1060 *г* **XXI** в 4200 *мл* CH_3OH и перемешивают 5 час. при 4—8°, выливают на лед и извлекают в-во C_6H_6, получают X, выход 340—360 *г*, т. пл. 68—69° (из изо-C_3H_7OH или петр. эф.). Обработкой эфирного р-ра 3,8-диметил-4,7-диоксидекадиен-2,8-ина-5 PBr_3 (0°, перемешивание 16 час.) получают 3,8-диметил-2,9-дибромдекадиен-3,7-ин-5 (**XXII**). 260 *г* неочищ. **XXII** прибавляют к р-ру **XIVa** (из 177 *г* **XIV** и 108 *г* KOH) в 1300 *мл* ацетона и 54 *мл* воды (25—30°, перемешивание 16 час.), получают **XI**, выход 86,5 *г*, т. пл. 108—109° (из CH_3OH). Г. Воробьева

21609. **Синтезы в ряду каротиноидов. Сообщение 12. Синтез 11,11′-ди-цис-β-каротина по новому принципу построения. Ислер, Шопар-ди-Жан, Монтавон, Рюэгг, Целлер** (Synthesen in der Carotinoid-Reihe. 12. Mitt. Synthese von 11,11′-Di-*cis*-β-carotion nach einem neuen Aufbauprinzip. Isler O., Chopard (dit-Jean) L. H., Montavon M., Rüegg R., Zeller P.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1256—1262 (нем.; рез. англ.)

Осуществлен новый синтез 11,11′-ди-*цис*-β-каротина (**I**) по схеме: $C_{14} + C_{12} + C_{14}$. Углеводород C_{12}, 3,8-диметилдекатриен-3,5,7-диин-1,9 (**II**), получают, исходя из 1-бром-3-метилпентен-2-ина-4 (**III**). Последний действием нитропропана (см. предыдущий реферат) переводят в 3-метилпентен-2-ин-4-аль (**IV**), а обработкой $(C_6H_5)_3P$ в 3-метилпентен-2-ин-4-трифенилфосфонийбромид (**V**). Взаимодействие **V** с C_6H_5Li и полученного фосфорана с **IV** по р-ции Виттига дает **II**. Конденсация ди-Li-**II** с β-C_{14}-альдегидом (**VI**), используемым в синтезе витамина А, приводит к C_{40}-диолу (**VII**); дегидратация которого и избирательное гидрирование 11,12,11′12′-*бис*-дегидро-β-каротина (**VIII**) дает **I**. Биохим. испытания показали, что **I** обладает 30% активности сполна *транс*-β-каротина (**IX**). К р-ру 110 *г* **II** в 100 *мл* этилацетата (ЭА) прибавляют (0°, перемешивание) 185 *г* $(C_6H_5)_3P$ в 1000 *мл* ЭА и перемешивают (24 часа, ~20°). Осадок отфильтровывают, промывают ЭА, эфиром и сушат (40°, вакуум), получают 271 *г* **V**, т. пл. 153—157°. К суспензии 170 *г* **V** в 600 *мл* абс. эфира прибавляют (15 мин., N_2, перемешивание 0—10°) 420 *мл* 1 н. эфирного р-ра C_6H_5Li; перемешивают 1 час (~ 0°) и приливают р-р 36 *г* **IV** в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, осадок отфильтровывают, промывают эфиром. Фильтрат упаривают, остаток смешивают с CH_3OH и охлаждают, получают **II**, выход 4 *г*, т. пл. 96° (после кристаллизации из $CH_2Cl_2 + CH_3OH$ или возгонки в высоком вакууме при 60°). К р-ру 7,2 *г* **II** в 200 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют (перемешивание, N_2, ~20°) 110 *мл* 0,87 н. эфирного р-ра C_6H_5Li и нагревают 2,5 часа при 60°. К суспензии приливают по каплям р-р 20 *г* **VI** в 100 *мл* эфира и нагревают 16 час., 60°, получают **VII**. Неочищ. **VII** в 500 *мл* CH_2Cl_2 и 25 *мл* CH_3COOH дегидратируют в присутствии 20 *мл* 60%-ной HBr (1,5 часа от —30 до —35°) и перемешивают после добавления 500 *мл* ледяной воды (3 часа, 0—5°), получают **VIII**, который хроматографируют на 1,5 *кг* Al_2O_3 (вымывание производят петр. эф. + 5% C_6H_6), выход 10—15 *г*, т. пл. 98—100° (из бал. + CH_3OH или *изо*-C_3H_7OH). 900 *мг* **VIII** гидрируют в 20 *мл* CH_3COOH над катализатором Линдлара, получают **I**, т. пл. 154° (из $CH_2Cl_2 + C_6H_6 +$ + сп.). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров для **I**, **II**, **VIII**. Г. Воробьева

21610. **К химии и биохимии «кобаламинов». I. Алкилирование B_{12}-фактора III и витамина B_{12}. II. О разложении «кобаламина» в присутствии гидроокиси церия ($Ce(OH)_3$). 7-(D-рибофуранозидо)-аденин — продукт отщепления псевдовитамина B_{12}. III. О расщеплении фактора А гидроокисью трехвалентного церия. Фридрих, Бернхауэр** (Beiträge zur Chemie und biochemie der «Cobalamine». I. Über die Alkylierung von B_{12}-Faktor III und Vitamin B_{12}. II. Über den Abbau der «Cobalamine» mit Cer(III)-hydroxyd. 7-[D-Ribofuranosido]-adenin, ein Abbauprodukt des Pseudoxitamins B_{12}. III. Über den Abbau des Faktors A mit Cer(III)-Hydroxyd. Friedrich Wilhelm, Bernhauer Konrad), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2030—2044, № 11, 2507—2512; 1957, 90, № 4, 465—470 (нем.)

I. Алкилированием «фактора III витамина B_{12}» (**I**) получены 5-этоксибензимидазолкобаламин (**II**), 5-метоксибензимидазолкобаламин (**III**), 3-(N)-метил-5-оксибензимидазолкобаламин (**IV**) и 3-(N)-метил-5-метоксибензимидазолкобаламин (**V**). Из витамина B_{12} метилированием получен 3,5,6-триметилбензимидазолкобаламин (**VI**). Показано, что в **I** гидроксил находится в положении 5 по отношению к остатку сахара. В смесь 50 *мг* **I**, 300 *г* $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и 250 *мл* воды

вводят (4 часа, 37°) 37,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ (VII), затем еще 150 *мл* воды, 125 *мл* 80%-ного водн. C_6H_5OH, перемешивают (1 час, 37°), оставляют на ~12 час., добавляют 100 *мл* *о*-дихлорбензола, затем C_4H_9OH и эфир; переводят кобаламины в водн. р-р и последующей хроматографией на целлюлозе выделяют III, выход 58%. Аналогично из I и $(C_2H_5)_2SO_4$ получают II, выход 68,4%. При действии VII в тех же условиях, но в присутствии 1 *г* NaCN и с заменой Na_2CO_3 на 63 *г* $NaHCO_3$. получены IV, V и VI, все три аморфны. При взаимодействии 10—40 *мг* III, IV, V или VI с 1,5—3 *мл* $HClO_4$ (3—4 часа, ~20°) образуются нуклеотиды, гидролизованные нагреванием с 6 н. HCl (150°; 5,5 часа); получены: из III — 5-оксибензимидазол; из IV — 1,5,6-триметилбензимидазол; из IV и V — 1-метил-*о*-оксибензимидазол (VIII). Р-р 1,6 *г* 3-нитро-4-аминофенолэтилового эфира в 5 *мл* C_5H_5N нагревают (100°, 2,5 часа) с 1,9 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, выделяют 2-нитро-4-этоксианилид *n*-толуолсульфокислоты, выход 82%, т. пл. 90—92° (из сп.); его метилируют VII + NaOH, получают N-метил-2-нитро-4-этоксианилид *n*-толуолсульфокислоты, выход 50%, т. пл. 92—93° (из сп.), который гидролизуют нагреванием с конц. H_2SO_4 + CH_3COOH и выделяют N-метил-2-нитро-4-этоксианилин (IX), выход 26%, т. пл. 75—77° (после возгонки). Продукт восстановления IX посредством Sn + HCl конденсируют с HCOOH (кипячение 2,5 часа), отгоняют избыток HCOOH, кристаллич. остаток нагревают с 6 н. HCl (150°, 5 час.) для отщепления C_2H_5O-группы, получают 1-метил-5-оксибензимидазол (X), выход 50%, т. пл. 263—265° (из воды). Аналогично из 4-нитро-3-аминофенолметилового эфира последовательно получены: 2-нитро-5-метоксианилид *n*-толуолсульфокислоты, выход 63%, т. пл. 139° (из сп.); N-метил-2-нитро-5-метоксианилид *n*-толуолсульфокислоты, выход 77%, т. пл. 143° (из сп.); N-метил-2-нитро-5-метоксианилин, выход 81%, т. пл. 116° (из сп.); VIII, выход 66%, т. пл. 246—248° (из воды). Приведены хроматографич. данные для I — VI, кривые УФ-спектров IV, V, VI, VIII, X и нуклеотидов I, IV и VI и данные УФ-спектров этих в-в и нуклеотидов III и V. Микробиологич. активность II 50%, III 60—90% от активности витамина B_{12}; IV, V и VI неактивны. В. Шибнев

II. Гидрат окиси церия $Ce(OH)_3$ катализирует в водн. р-рах при pH 7 и 95° расщепление витаминов группы B_{12} (XI) на этиокобаламин, нуклеозид и фосфорную к-ту. Добавление CN^- ускоряет расщепление XI. Указывается на значение этой р-ции для получения чистого этиокобаламина. Нуклеозид, полученный при расщеплении псевдовитамина B_{12}, был охарактеризован как 7-(D-рибофуранозидо)-аденин. А. Труфанов

III. К 500 *мг* фактора А в 64 *мл* воды добавляли 0,333 моля $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в 38 *мл* воды, 32 *мл* 1 н. NaOH, 1,92 *мл* 10% HCN и нагревали на кипящей водяной бане 45 мин. $Ce(OH)_3$ отфильтровывали при pH 8,5. Фильтрат подщелачивали до pH 10,3 и пропускали через колонку с дауекс-2 (формиатная форма). Этиокобаламин элюировали 0,25% р-ром NH_4OH, а нуклеозид — водой. Фракцию с поглощением света при 276 *мμ* упаривали в вакууме и пропускали через колонку с амберлитом 9RC-50 (H-форма). Нуклеозид элюировали со средней части колонки р-ром NH_4OH (pH 10,3). Элюат упаривали в вакууме и осадок перекристаллизовывали из горячей воды. Т-ра плавления тригидрата нуклеозида 143—145°, нуклеозида 219—220° (из CH_3OH). При нагревании с 0,05 н. HCl (15 мин., 100°) нуклеозид расщепляется на 2-метиладенин и D-рибозу. Исследованием растворимости, редуцирующих свойств и спектра поглощения установлено, что нуклеозид из фактора А является 2-метил-7-(-рибофуранозидо)-аденином. Его можно отделить от нуклеозида из псевдовитамина B_{12} электрофорезом на бумаге при pH 2,6. Ю. Захарьин

21611. К химии и биохимии «кобаламинов». IV. «Этиокобаламин — фосфорибоза». Деллвег, Бернхауэр (Zur Chemie und Bierhemie der «Cobalamine». IV. «Aetiocobalaminphosphoribose». Dellweg Hanswerner, Bernhauer Konrad), Arch. Biohem. and Biophys., 1957, 69 Compl., 74—80 (нем.)

Из гнилостной слизи описанным ранее методом (см. РЖХим, 1957, 6902Бх, 71783) выделена этиокобаламинфосфорибоза (I). При электрофорезе I при pH 2,7 нейтрально (вероятно, моноцианокомплекс), при pH 6,5 является одноосновной к-той (дицианокомплекс). При действии $Ce(OH)_3$ (см. пред. реф., сообщение II) из I образуетюся «фактор В», т. е. этиокобаламин (II), H_3PO_4 и рибоза; последняя, по-видимому, находится в I в форме пиранозы. По микробиологич. активности (*E. coli*) I и II близки. Для I и II приведены значения R_f и данные УФ-спектра. Г. Воробьева

21612. К химии и биохимии «кобаламинов». V. Некоторые новые феноловые эфиры фактора III. Гросс, Фридрих, Бернхауэр (Beiträge zur Chemie und Biochemie der «Cobalamine». V. Über einige neue Phenoläther des Faktors III. Gross Gisela, Friedrich Wilhelm, Bernhauer Konrad), Chem. Ber., 1957, 90, № 7, 1202—1208 (нем.)

Исходя из «фактора III» (I) синтезированы его О-эфиры: 2,4-динитрофениловый (II), 2,4-динитро-5-оксифениловый (III), 2,4-динитро-5-бензилоксифениловый (IV), бензиловый (V), 2-оксиэтиловый (VI), аллиловый (VII) — все кристаллич., и 2,4,2′,4′-тетранитро-5′-оксидифениловый-5 (VIII) — аморфный. К смеси 50 *мг* I, 20 *г* $NaHCO_3$, 300 *мл* воды добавляют 3 *мл* 2,4-динитрофторбензола (37°, 4 часа). Обычной обработкой (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 21610) выделяют 43 *мг* II. Аналогично получены (в скобках выход из 50 *мг* I): с 1,5-дифтор-2,4-динитробензолом 27,1 *мг* III; с 5,5′-дифтор 2,4,2′,4′-тетранитродифенилом 15 *мг* VIII; с $C_6H_5CH_2Br$ 35 *мг* V; с $HO(CH_2)_2Br$ 12 *мг* VI; с $CH_2{=}CHCH_2Br$ 32 *мг* VII. Из III и $C_6H_5CH_2Br$ образуется IV, выход 5%. При получении V и VII вместо $NaHCO_3$ применялся Na_2CO_3. При получении III и VIII фторпроизводное вводилось растворенным в $CH_3COC_2H_5$. Приведены данные УФ-спектров и хроматографич. данные для I — VIII и данные их микробиологич. активности. В. Шибнев

21613. Разделение оптических изомеров пантолактона с помощью (+)-α-фенилэтиламина. Ожеговский, Херинг (Die Trennung der optischen Isomeren des Pantolactons mit Hilfe von (+)-α-Phenyläthylamin. Ozegowski W., Haering H.), Pharmazie, 1957, 12, № 5, 254—155 (нем.)

Для получения биологически активной D-формы пантотеновой к-ты разработан метод расщепления рацемич. пантолактона (DL-I) с помощью (+)-α-фенилэтиламина (II), взамен алкалоидов, применявшихся ранее для этой цели. DL-I переводился в Ва-соль DL-α-γ-диокси-β,β-диметилмасляной к-ты, которая кипятилась с сульфатом II в водн. р-ре. После удаления воды в вакууме и добавления диоксана кристаллизуется соль D-формы (III), в маточном р-ре остается соль L-формы (IV). III нагревается с 1,2 *г* H_2SO_4 в 25 *мл* воды, D-I извлекается 10 раз CH_2Cl_2, перегоняется в вакууме, кристаллизуется. Общий выход D-I на исходный DL-I 23%. L-I получается аналогично D-изомеру. Приведены свойства полученных в-в (перечисляются т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, $[\alpha]D$: D-I, 90—91, C_6H_6 + лигроин, —50,1° (*c* 2; вода, 20°); L-I, 88, C_6H_6 + лигроин, +48,3° (22°); III, 124, диоксан, затем этилацетат, +20,6° (*c* 1; CH_3OH, 21°); IV, 99—100, дихлорэтан, +48,2°(22°). Для II найдено $[\alpha]^{15}D$ + 24,5° (*c* 1; вода.) В. Векслер

21614. **Гигромицин. III. Изучение строения.** Манн, Вулф (Hydromycin. III. Structure studies. Mann Robert L., Woolf D. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 120—126 (англ.)

Гигромицин (I) (РЖХимБх, 1955, 16653; 1956, 15522) аморфный антибиотик из *Streptomyces hydroscopicus* (Jensen) состава $C_{23}H_{29}NO_{12}$. Константы кислотности, спектральные данные и р-ции указывают на наличие фенольной и карбонильной групп. **I** содержит $C—CH_3$-группу и нетитрующийся амидный азот. При нагревании **I** с 2 н. H_2SO_4 выделяется формальдегид (**II**). При кислотном гидролизе **I** получен хлоргидрат амина (**III**) и его оптически неактивные гексаацетильное (**IV**) и N-ацетильное (**V**) производные. **III** не восстанавливает р-ры Фелинга или Бенедикта, при окислении с $NaJO_4$ не образует **II**, что указывает на его циклич. строение. При дезаминировании **III** получен *мио*-инозит (**VI**). На основании изучения свойств **III** и работ Постернака (Posternak T., Helv. chim. Acta, 1950, 33, 1597) **III** приписана конфигурация *нео*-инозамина-2. При щел. гидролизе **I** выделена 3,4-диокси-α-метилкоричная к-та (**VII**). При гидролизе **I** разб. HCl при 20° получен желтый хлоргидрат, из которого выделено основание (**VIII**) $C_{17}H_{19}NO_7$. На основании аналитич. и спектральных данных **VIII** приписано оксазолиновое строение. При нагревании **VIII** с к-той выделен **II**. При меркаптанолизе **I** с C_2H_5SH в присутствии HCl (газ) выделен продукт (**IX**) $C_{16}H_{21}NO_8$, при гидролизе которого получены **III** и **VII**. Спектральные и аналитич. данные, а также константы диссоциации позволили приписать **IX** амидную структуру. Сахарную часть молекулы при этих условиях выделить не удалось. При обработке **I** $NaBO_4$ восстановлена карбонильная группа с образованием производного (**X**). При меркаптанолизе **X** с C_2H_5SH в 6 н. HCl выделен диметилмеркапталь L-фукозы (**XI**) и продукт (**XII**) амидного характера состава $C_{17}H_{21}NO_8$, при гидролизе которого получены **II**, **III** и **VII**. При обработке **XII** HCl получен хлоргидрат **VIII**, а последний при действии щелочи обратно превращен в **XII**. При метилировании **I** диазометаном выделено метоксильное производное, при гидролизе которого получена 4-окси-3-метокси-α-метилкоричная к-та (**XIII**), что указывает на присоединение сахарной части молекулы в положении 4. При обработке C_2H_5SH в 1 н. HCl **I** не расщепляется, но образует меркапталь **I** (**XIV**), который при действии $HgCl_2$ обратно превращается в **I**. При гидрогенолизе **XIV** получен дигидродеоксигигромицин (**XV**), в котором кетогруппа восстановлена до $—CH_2$-группы. При меркаптанолизе **XV** получен меркапталь $C_{10}H_{22}S_2O_3$ (**XVI**). При окислении **XVI** $NaJO_4$ выделен пропионовый альдегид, чем доказано строение **XVI**, как меркапталя-5,6-дидеоксиарабогексозы. Тем самым установлено, что сахарная часть молекулы **I** является 5-кето-6-деоксиарабогексозой (**XVII**). На основании изучения продуктов гидролиза: **II**, **III**, **VII** и **XVII** предложена частично развернутая

$CH_3COC—C(H)(OH)—C(H)(OH)—C(H)—O—$ (кольцо через —O—), 3-HO-C_6H_3—$CH{=}C(CH_3)Y$ **I**; $(HO)_2C_6H_3—CH{=}C(CH_3)Y$ **VIII**, **XII**

I, **XII** $Y = —CONH—$(циклогексан)$]$ $—O—CH_2—O—$, 3 OH; **VIII** $Y = —C{=}N—$ (оксазолиновый цикл с —O—), $]$ $—O—CH_2—O—$, 2 OH

ф-ла 1 (в тексте указано присоединение гексозного остатка в положении 3). **I** выделяют по ранее описанному способу (РЖХимБх, 1955, 16653), очищают методом противоточного распределения (300 ступеней, смесь р-рителей: амиловый сп.-вода-CH_3COOH). Р-р 1 г в 5 *мл* воды прибавляют к р-ру 800 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 200 *мл* воды, содержащему 30 *мл* конц. HCl. Охлаждают до 5°, выделяют 1260 *мг* гидразона, т. пл. 154—156° (вода). Р-р 300 *мг* **I** в 20 *мл* 2 н. H_2SO_4 кипятят 2 часа. Продукт р-ции отгоняют в р-р 300 *мг* димедона в 75 *мл* воды, получают 56 *мг* димедонпроизводного **II**. Р-р 52 *г* **I** в 1 *л* 6 н. HCl кипятят 17 час., экстрагируют эфиром. Водн. часть концентрируют в вакууме до 500 *мл*, прибавляют 2 *л* C_2H_5OH, получают 17,3 *г* хлоргидрата **III**, т. пл. 215—216°, pK'а 7,6. Из р-ра хлоргидрата **III** в воде подщелачиванием до pH 10,0, прибавлением C_2H_5OH выделяют основание **III**, т. пл. 234—236° (вода). К р-ру 100 *мг* хлоргидрата **III** в 1,5 *мл* воды и 0,2 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 0° 250 *мг* $Ba(NO_2)_2$ в 1,25 *мл* воды, оставляют на 16 час. при 5°. Барий осаждают H_2SO_4, фильтрат концентрируют в токе N_2 до 1 *мл*, получают 15 *мг* **VI**. К р-ру 1 *г* хлоргидрата **III** в 10 *мл* безводн. пиридина прибавляют 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 10 мин. и выливают в 60 *мл* ледяной воды, получают 580 *мг* **IV**, т. пл. 277—279° (вода, сп.). Р-р 130 *мг* **IV** в 4 *мл* CH_3OH насыщают NH_3, оставляют при 5° на 12 час., выделяют 54 *мг* **V**, т. пл. 238—242° (вода, CH_3OH). Р-р 4 *г* **I** в 250 *мл* 10%-ного NaOH и 15 *г* Zn кипятят 16 час., подкисляют до pH 2,0, экстрагируют эфиром. Эфир, раствор обрабатывают 5%-ным $NaHCO_3$, щел. р-р подкисляют 5 н. H_2SO_4 до pH 2,0, извлекают эфиром и добавляют бензол. После упаривания в вакууме выделяют 1,4 *г* **VII**, т. пл. 160—162°, идентичного с синтетич. образцом, полученным следующим образом: 4,5 *г* пиперонала, 3,27 *г* Na-пропионата и 5 *мл* пропионового ангидрида кипятят 2 часа при 155°, прибавляют 150 *мл* воды, подщелачивают до pH 8,0, извлекают эфиром непрореагировавший альдегид. Водн. р-р подкисляют до pH 1,5 и экстрагируют эфиром. Эфир. р-р извлекают 0,5 н. NaOH, подкисляют получают 1,85 *г* неочищ. пиперонилметакриловой к-ты. 618 *мг* последней нагревают 10 мин. с 1,87 *г* PCl_5 и 1,5 *мл* $POCl_3$. Р-р концентрируют в вакууме, разбавляют 25 *мл* холодной воды, кипятят 1,5 часа, полученный р-р концентрируют до 3 *мл*, получают 75 *мг* **VII**, т. пл. 160—162° (вода). **VII** содержит две титрующиеся группы pK'a 8,9 и 4,5 (вода). 140 *мг* **VII** сплавляют с 0,7 *г* KOH при 240°. Дополнительно прибавляют 0,7 *г* KOH и нагревают еще 10 мин. при 300°. Сплав растворяют в ледяной воде, подкисляют до pH 1,5, экстрагируют эфиром, получают 20 *мг* 3,4-дигидроксибензойной к-ты. Р-р 5 *г* **I** в 250 *мл* 4 н. HCl экстрагируют в экстракторе 6 дней эфиром, водн. р-р упаривают в вакууме до 10 *мл*, оставляют на 12 час. при 5°, получают 480 *мг* хлоргидрата **VIII**, т. пл. 221—226° (сп., HCl). ИК-спектр С. полоса 6,30 μ и ср. полоса 6,63 μ. Из 120 *мг* хлоргидрата **VIII** обработкой амберлитом (JR-45) получают основание **VIII**, т. пл. 248—249° (диметилформамид (ДМФА) + вода). Р-р 50 *мг* хлоргидрата **VIII** в 10 *мл* 6 н. HCl кипятят 4 часа, обрабатывают углем, прибавляют 20 *мл* спирта, выделяют 15 *мг* хлоргидрата **III**. Р-р хлоргидрата **VIII** в 10 *мл* 10%-ного NaOH и 0,3 *г* Zn кипятят 4 часа. Гидролизат подкисляют до pH 1,5, экстрагируют эфиром, сушат, прибавляют 5 *мл* бензола, отгоняют эфир в вакууме, получают 20 *мг* **VII**. При отгонке р-ра 50 *мг* хлоргидрата **VIII** в к-те получают 20 *мг* димедонпроизводного **II**. 2 *г* **I** суспендируют в 40 *мл* C_2H_5SH, насыщают сухим HCl, оставляют на 12 час. при 5°, получают 978 *мг* **IX**, т. пл. 251—252° (вода). ИК-спектр: полоса 6,13 μ, С-полосы 6,24 μ и 6,52 μ. pK'a 9,50 (33% ДМФА) и 10,8 (66% ДМФА). При гидролизе **IX** в кислой среде и щел. среде получают **III** и **VII** с выходом 85 и 60%. К р-ру 100 *г* **I** в 800 *мл* CH_3OH прибавляют р-р 3,34 *г* $NaBO_4$ в 50 *мл* CH_3OH. После 1,5 час. (20°) р-р подкисляют до pH 6,5 6 н. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в CH_3OH и снова упаривают. Получают сухого в-ва **X** 106 *г*, из которого 5 *г* очищают методом противоточного распределения (60 ступеней, система р-рителей: бутанол-вода-

CH_3COOH, 24 : 24 : 1). ИК-спектр очищ. **X** не показал полосы 5,8, характерной для карбонильной группы, содержащейся в **I**. Микробиологич. активность **X** равна примерно половине активности **I**. Р-р 10 *г* **X** в 6 н. HCl и 20 *мл* C_2H_5SH оставляют при 5° на 2 дня. Водн. слой отделяют, разбавляют двумя объемами воды, оставляют на 12 час. при 5°, отделяют 3,5 *г* выделившегося осадка **XII**, т. пл. 108—112° (вода). ИК-спектр мало отличается от спектра **IX** и показывает полосы при 6,29 и 6,75 μ. При гидролизе к-той и щелочью из **XII** получены **II**, **III** и **VII** соответственно (в %) 31, 68, 30. Р-р 100 *мг* **XII** в 100 *мл* 4 н. HCl оставляют при 20° на 4 дня, упаривают в вакууме до 10 *мл*, оставляют на 4 дня при 5°. Выделяют 10 *мг* желтых кристаллов, идентичных хлоргидрату **VIII**. Р-р 50 *мг* хлоргидрата **VIII** в 10 *мл* воды в атмосфере N_2 доводят до pH 10,5, нагревают 2,5 часа на водяной бане, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4, отделяют выделившийся аморфный осадок, фильтрат упаривают до 2 *мл*, охлаждают, получают 14 *мг* **XII**. Смесь 13,5 *г* **X**, 28 *мл* 6 н. HCl и 25 *мл* C_2H_5SH оставляют на 2 часа при 20°. Избыток C_2H_5SH декантируют. Выделившиеся кристаллы отделяют, получают 2,4 *г* **XI**, т. пл. 161—162° (вода). Из фильтрата после разбавления двумя объемами воды и 2-дневного стояния выделяют 2,8 *г* **XII**. К р-ру 5 *г* **I** в 100 *мл* CH_3OH на холоду прибавляют избыток р-ра диазометана в 130 *мл* CH_2Cl_2, оставляют стоять при 20° 12 час., концентрируют в вакууме, получают метоксипроизводное **I**, не содержащее титрующейся фенольной группы. 1 *г* метоксипроизводного **I**, 50 *мл* 10%-ного NaOH, 3 *г* Zn кипятят 2,5 часа. Гидролизат подкисляют до pH 1,5, экстрагируют эфиром. После отгонки эфира в вакууме остаток растворяют в C_2H_5OH. При разбавлении водой выкристаллизовывалось 300 *мг* **XIII**, т. пл. 167—168° (CH_3OH, вода). Смесь 9,6 *г* плавленого пропионата Na, 13,7 *г* ванилина и 15,5 *мл* пропионового ангидрида нагревают 3 часа при 135°. По охлаждении выливают в 50 *мл* воды, экстрагируют эфиром, эфир. р-р извлекают 2 н. NaOH, подкисляют H_2SO_4, получают 2 *г* **XIII**, т. пл. 166—167° (CH_3OH, вода) (pK'a) 10,4 и 5,58 (33% ДМФА), —12,0 и 7,33 (66% ДМФА). Смесь 10 *г* **I**, 20 *мл* C_2H_5SH, 15 *мл* 1 н. HCl оставляют при 20° на 2,5 часа, образуется три слоя. Нижний слой после промывки водой растворяют в спирте. После отгонки р-рителя получают 7 *г* аморфного в-ва **XIV** (pK'a 11,2 в 66% ДМФА). ИК-спектр указывает на отсутствие карбонильной группы. 1 *г* **XIV** в 20 *мл* спирта и 900 *мг* $HgCl_2$ кипятят 15 мин., оставляют на 1 час при 20°. Выпавший этилмеркаптид отделяют, из фильтрата H_2S осаждают избыток Hg. Р-р нейтрализуют амберлитом JR-45, упаривают в вакууме, получают **I**. Смесь 20 *г* **XIV**, 250 *г* скелетного Ni, 400 *мл* спирта кипятят 4 часа. Отделяют Ni, промывают 100 *мл* спирта. Спирт. р-ры упаривают в вакууме, получают 9 *г* **XV**. ИК-спектр отличается от спектра **I** отсутствием полосы 5,84 μ. Смесь 8 *г* **XV**, 15 *мл* 6 н. HCl и 25 *мл* C_2H_5SH перемешивают 3,5 часа. Этилмеркаптанный слой отделяют и концентрируют в вакууме. Остаток растворяют в горячей воде, получают 1,3 *г* **XVI**, т. пл. 108—109° (вода). 100 *мл* **XVI** растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 1 *г* $NaJO_4$ и оставляют на 1,5 часа. Израсходовано 6 молей $NaJO_4$. При кипячении из р-ра отгоняется альдегид, поглощаемый р-ром 50 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 50 *мл* 2 н. HCl. Получают 68 *мг* гидразона (выход 72%), идентифицированного с 2,4-динитрофенилгидразоном пропионового альдегида. Сообщение II см. РЖХимБх, 1956, 15522. М. Рабинович

21615. Усниновая кислота. Часть XIII. Строение и синтез усноловой кислоты. Дин, Эванс, Франсис, Робертсон (Usnic acid. Part XIII. The orientation and synthesis of usnolic acid. Dean F. M., Evans C. A., Francis Thomas, Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Apr. 1577—1582 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1954, 35956) было показано, что усниновая к-та (**I**) под влиянием H_2SO_4 подвергается изомеризации, сопровождающейся сужением кольца алициклич. группировки. Было высказано предположение, что полученный изомер **I** является усноловой к-той, строение которой может быть выражено ф-лами (**II**) или (**IIa**). Для доказательства строения последней проверено несколько путей синтеза соответствующих спирокумаранов. Исходя из метилфлороглюцина (**III**), получен 2,4-диацетил-6-метилфлороглюцин (**IV**), из которого при селективном метилировании не удалось получить 2,4-диацетил-6-метил-3,5-диметоксифенола (**V**). **V** был получен омылением его 1-ацетильного производного. Из **V** были синтезированы: феноксиэтилацетат (**VI**), 5-феноксиаллил-(**VII**) и 5-феноксиэтилкротонат (**VIII**). Однако получить из последних соединения типа кумарона не удалось из-за осмоления продуктов омыления и дегидратации. Производные спирокумараны были получены следующим путем: 4,6-диметокси-3,5-диметилкумариловую к-ту (**IX**) и 4,6-диметокси-3,7-диметилкумариловую к-ту (**X**) декарбоксилировали до кумаронов (**XI**) и (**XII**), из которых получены соответствующие 2-формильные производные (**XIII**) и (**XIV**). Последние конденсировались с гиппуроновой к-той из азлактоны, из которых получены соответствующие производные пировиноградных к-т. Окисление последних приводит к образованию 4,6-диметокси-3,5-диметилкумарон-2-илуксусной к-ты (ди-О-метилпироусниновая к-та) (**XV**) и соответственно 4,6-диметокси-3,7-диметилкумарон-2-илуксусной к-ты (**XVI**). Из хлорангидридов **XV** и **XVI** действием метоксимагний производного метилового эфира ацетоуксусной к-ты (**XVII**) получены дикетоэфиры, которые обработкой H_2SO_4 превращены в 4,6-диметокси-3- метоксикарбонил-5,2- диметил-3- метилен-4'-оксоциклопент-2-ен-1'-спиро-2-кумаран (**XVIII**) и 4,6-диметокси-3'-метоксикарбонил-7,2'- диметил-3-метилен-4'-оксоциклопент-2'-ен-1-спиро-2-кумаран (**XIX**). Однако ввести ацетильную группу в ароматич. кольцо указанных спиросоединений не удалось. Согласно другому варианту синтеза **II**, при действии $(CH_3CO)_2O$ в присутствии BF_3, из **XV** получена 4-O-метилуснетиновая к-та (**XX**). Из хлорангидрида последней обработкой **XVII** и H_2SO_4 был получен соответствующий спирокумарон (**XXI**), идентичный с метиловым эфиром O-метил **II**. Осуществить деметилирование **XXI** с целью получения **II** не удалось. Поэтому был предпринят синтез 4,6-дибензилокси-3,7-диметилкумариловой к-ты (**XXII**), но декарбоксилировать последнюю или превратить в соответствующий гомолог CH_3COOH также оказалось невозможным. Наконец, синтез **II** был осуществлен следующим образом: из **XX** действием MgJ_2 с хорошим выходом получена уснетиновая к-та (**XXIII**). Из диацетата **XXII** синтезирован хлорангидрид O-диацетилуснетиновой к-ты (**XXIV**). При взаимодействии последнего с **XVII** и последующей обработке H_2SO_4 получен метиловый эфир **II** (**XXV**), омылением которого дигидратом H_2SO_4 получена **II**, чем и было доказано строение последней.

Р-р 5 *г* триацетил-**III** в 20 *мл* CH_3COOH насыщают трехфтористым бором при —10°. После обработки водой получают 4 *г* **IV**, т. пл. 170° (водн. C_2H_5OH). Р-р 1 *г* **IV** в 50 *мл* ацетона метилируют 1,2 *г* $(CH_3O)_2SO_2$ в присутствии 2 *г* K_2CO_3, получают 0,4 *г* триметилового эфира **IV**, т. пл. 66—67° (петр. эф.), и 0,2 *г* 1-метилового эфира **IV**, т. пл. 97° (разб. сп.). Применение CH_3J дало тот же результат. Р-р 1 *г* 1-ацетата **V** в водн. NaOH нагревают 25 мин., получают 0,6 *г* **V**, т. пл. 64°. При взаимодействии 1 *г* **V**, 0,8 *г* этилбромацетата и 1 *г* K_2CO_3 в ки-

кипящем диэтилкетоне получают после обработки NaOH 50 мг VI, т. пл. 139—140° (петр. эф.). Р-р 1 *г* **V** и 1 *г* бромистого аллила в ацетоне кипятят в присутствии

II, IIa, XVIII, XIX, XXV   IX–XII, XV, XVI, XX, XXIII

Неуказанные R везде H; **II** $R^3 = COCH_3$, $R^4 = CH_3$; **IIa** $R^3 = CH_3$, $R^4 = COCH_3$; **IX** $R = R^1 = R^4 = CH_3$, $R^2 = COOH$; **X** $R = R' = R^3 = CH_3$, $R^2 = COOH$; **XI** $R = R^1 = R^4 = CH_3$; **XII** $R = R^1 = R^3 = CH_3$; **XV** $R = R^1 = R^4 = CH_3$, $R^2 = CH_2COOH$; **XVI** $R = R^1 = R^3 = CH_3$, $R^2 = CH_2COOH$; **XVIII** $R = R^1 = R^3 = R^4 = CH_3$; **XIX** $R = R^1 = R^3 = R^3 = CH_3$; **XX** $R^1 = R^4 = CH_3$; $R^2 = CH_2COOH$, $R^3 = COCH_3$; **XXIII** $R^2 = CH_2COOH$, $R^3 = COCH_3$, $R^4 = CH_3$; **XXV** $R^2 = R^4 = CH_3$, $R_3 = COCH_3$.

2 *г* K_2CO_3, получают 0,8 *г* **VII**, т. кип. 170°/0,05 *мм*. При восстановлении 1 *г* **VII** в 150 *мл* CH_3OH и 1 *г* 1%-ного Pd/C получают 0,4 *г* **V**, т. пл. 64°, и 0,6 *г* *н*-пропилового эфира V, т. кип. 120° (баня)/0,05 *мм*. Р-р 1 *г* **V**, 1,5 *г* этилового эфира γ-бромкротоновой к-ты в ацетоне нагревают в присутствии 2 *г* K_2CO_3, получают 1,3 *г* VIII, т. пл. 94° (петр. эф.). При нагревании с разб. NaOH или $NaOC_2H_5$ **VIII** осмоляется. Из 10 *г* 3-хлор-5,7-диокси-4,8-диметилкумарина, 15,5 *г* бензилбромида и 20 *г* K_2CO_3 в ацетоне при кипячении и последующей обработке получают 15 *г* 5,7-дибензилокси-3-хлоро-4,8-диметилкумарина, т. пл. 223° (бзл.). При нагревании 2 *г* последнего с 0,6 *г* KOH в «карбитоле», разбавлении водой и подкислении получают 1,5 *г* **XXII**, т. пл. 240° (разл.). Метиловый эфир **XXII**, т. пл. 116—118°. XXII остается неизмененным при нагревании в «карбитоле», глицерине или хинолине, также в присутствии солей Cu. 5 *г* **IX** и 0,5 *г* $CuCO_3$ нагревают 10 мин. при 220°, получают 3 *г* **XI**, т. кип. 125° (баня)/0,05 *мм*. Р-р 1,5 *г* производного 2-пировиноградной к-ты-XI в 15 *мл* 2 н. NaOH окисляют при —5° H_2O_2, подкисляют, осадок растворяют в эфире и хроматографируют из C_6H_6 на Al_2O_3, получают 0,9 *г* **XV**, т. пл. 127° (бзл., водн. CH_3OH). Р-р 0,8 *г* **XV** в 2 *мл* CH_3COOH и 0,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ насыщают BF_3 без охлаждения, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, эфирный р-р извлекают $NaHCO_3$, подкисляют, получают 0,8 *г* **XX**, т. пл. 166° (бзл.). Из 500 *мг* **XX** при ацетилировании $(CH_3CO)_2O$ в присутствии следов H_2SO_4 получают 60 *мг* ацетата XX, т. пл. 134° (бзл.). 0,4 *г* **XX** и 1,5 *г* MgJ_2 нагревают в токе N_2 1 час при 190°. Остаток нагревают с 2 н. H_2SO_4, экстрагируют эфиром, извлекают $NaHCO_3$ и подкисляют HCl, получают 0,1 *г* XXIII, т. пл. 198—199°. 0,5 *г* **XXIII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, получают 0,25 *г* диацетата **XXIII**, т. пл. 173° (водн. CH_3OH). 5 *г* **X** декарбоксилируют, как описано для IX, получают 3 *г* **XII**, т. кип. 140° (баня)/0,05 *мм*, т. пл. 95—96°. К р-ру 3 *г* **XII** в 75 *мл* эфира прибавляют 0,2 *г* $ZnCl_2$, 3 *мл* HCN, насыщают при 0° HCl (газ) и через 3 дня промывают эфиром, гидролизуют горячей водой, получают 3 *г* **XIV**, т. пл. 158° (CH_3OH, бзл.). Роданид, новое производное **XIV**, т. пл. 206° (ацетон). Смесь из 3 *г* **XIV**, 5 *г* гиппуровой к-ты, 4 *г* CH_3COONa и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1,5 часа на кипящей водяной бане, обрабатывают 50% C_2H_5OH, осадок промывают водой, получают азлактон, т. пл. 180° (ацетон); 4 *г* последнего, 8 *г* KOH и 40 *мл* 50% C_2H_5OH нагревают 10 час. до прекращения выделения NH_3, разбавляют водой и насыщают SO_2. Осадок отделяют, р-р нагревают 20 мин. с 15 *мл* HCl, получают 1,7 *г* производного 2-пировиноградной к-ты **XII**, т. пл. 196° (бзл.). После окисления 1,7 *г* последнего в р-ре 2 н. NaOH действием H_2O_2 получают 1 *г* **XVI**, т. пл. 158—159° (CH_3OH, бзл.). К **XVII**, полученному из 0,12 *г* Mg, 0,18 *г* абс. CH_3OH, 0,6 *г* метилового эфира ацетоуксусной к-ты и ~1 капли CCl_4 в абс. эфире, прибавлен эфирный р-р хлорангидрида **XV**, полученный из 1 *г* **XV** и 1 *г* PCl_5 в $CHCl_3$, смесь нагревают 2 часа, обрабатывают 2 н. CH_3COOH. Из эфирного р-ра получают соответствующий декетоэфир. Последний обрабатывают при 0° 2,5 *мл* H_2SO_4. Выделившееся масло растворяют в эфире, промывают $NaHCO_3$, эфир отгоняют, остаток растирают с CH_3OH, хроматографируют из C_6H_6 на Al_2O_3, получают 0,6 *г* **XVIII**, т. пл. 141° (разб. CH_3OH), $\lambda_{макс}$ 235, 267, 323 *мμ* (10^{-3} ε : 28,2; 14,8; 11,3). С реактивами Эрлиха и Легаля дает синюю окраску. Из 1 *г* **XVI** тем же путем, что из XV, получают 0,8 *г* **XIX**, т. пл. 143°, $\lambda_{макс}$ 223, 233, 287 *мμ* (10^{-3} ε : 27,5; 27,5; 19,1). С реактивами Эрлиха и Легаля дает темносинюю окраску. 1 *г* 6-ацетата **XX** в р-ре $CHCl_3$ превращают с PCl_5 в хлорангидрид. После отгонки $CHCl_3$ и $POCl_3$ нагревают 1 час. с **XVII** в р-ре эфира, охлаждают, обрабатывают 2 н. CH_3COOH, экстрагируют $NaHCO_3$, из щел. экстракта получают 0,2 *г* исходного в-ва, эфир отгоняют, остаток обрабатывают при —2° 2,5 *мл* H_2SO_4, извлекают эфиром, промывают NaOH и после удаления эфира получают 0,25 *г* **XXI**, т. пл. 131° (CH_3OH). Эфирный р-р **XXIV**, полученного из 0,5 *г* диацетата **XXIII** и 0,32 *г* PCl_5, нагревают 1 час с **XVII**, из образовавшегося дикетоэфира, после обработки с H_2SO_4 при —2° и хроматографирования на силикагеле (из хлф.-бзл.), получают 100 *мг* **XXV**, т. пл. 202° (CH_3OH, бзл.). 0,05 *г* **XXV** нагревают 15 мин. при 60° с 2,5 *мл* H_2SO_4 (дигидрат), р-р разбавляют водой, экстрагируют эфиром, извлекают р-ром $NaHCO_3$, подкисляют, получают 0,03 *г* **II**, т. пл. 230° (водн. CH_3OH). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 15345.

М. Рабинович

21616. Реакция аминов с N-карбоксиангидридами аминокислот. Копл. (The reaction of amines with amino acid N-carboxy anhydrides. Kopple Kenneth D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 662—664 (англ.)

Реакция аминов (I) с N-карбоксиангидридами (II) α-аминокислот приводит к уреидокислоте (III) или к амиду α-аминокислоты (IV). Направление р-ции определяется пространственным строением I, его конц-ией, основностью и р-рителем. Получен ряд новых III. Обсуждается механизм р-ции. К суспензии 0,5 *г* **II** DL-фенилаланина в 5 *мл* CH_2Cl_2 (0°) прибавляют при 0° 5 *мл* **I**, выдерживают 3—4 часа при 0°, оставляют на ~12 час. при ~20°, р-ритель и избыток I отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют 15 *мл* 2 н. HCl, затем CH_2Cl_2 (3 × 30 *мл*) и упариванием досуха получают III (перечисляются I, выход III в %, т. пл. III в °C): $(C_2H_5)_2NH$, 80, 103,5—104,5; *трет*-$C_4H_9NH_2$, 60, 153—154; *изо*-$C_3H_7NH_2$, 35, 143,5—144; $C_2H_5NH_2$, 10, —; $(CH_3)_2NH$, 2,5 133—134; $C_6H_5NH_2$, O, —. III перекристаллизовывают из смеси $CHCl_3$ с петр. эфиром. ИК-спектры III, полученные из первичных I, 1730 *см*$^{-1}$, 1625 и 1575 *см*$^{-1}$. В случае $C_6H_5NH_2$ получается в-во с ИК-спектром поли-DL-фенилаланина. Водно-кислотный слой, содержащий IV, подщелачивают 4 н. NaOH, экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 50 *мл*), экстракт концентрируют и выделяют IV в виде пикратов (перекристаллизовывают из сп.). Получены пикраты IV со следующими I (перечисляются I, т. пл. пикрата IV в °C): *изо*-$C_3H_7NH_2$, 224—225; *трет*-$C_4H_9NH_2$, 222—224,5; $(C_2H_5)_2NH$, 242—245. При использовании в качестве р-рителя диоксана смесь выдерживают 2 часа ~10° и оставляют на ~ 12 час. при ~ 20°. При использовании в качестве р-рителя $(CH_3)_3N$

смесь выдерживают 4 часа при 0°, затем удаляют $(CH_3)_3N$ нагреванием до ~20° и выделяют в-ва аналогично вышеописанному. В случае *трет*-$C_4H_9NH_2$ наряду с соответствующей III получают полифенилаланин (по-видимому, тетрапептидные цепи). Р-ция I с II глицина и саркозина проводится, как описано выше. После удаления р-рителя и избытка I остаток растворяют в 10 *мл* воды и выделяют III с помощью смолы дауэкс 50×8 (H-форма) (перечисляются I, выход III в %, т. пл. III в °C): *изо*- $C_3H_7NH_2$, 45, 166—166,5; *трет*-$C_4H_9NH_2$, 90, 146. Взаимодействием $(C_2H_5)_2NH$ с II DL-аланина и L-лейцина получены соответственно N-(N′,N′-диэтилкарбамил)-DL-аланин, т. пл. 120—121, выход 70%, и L-лейцин, т. пл. 109—109,5°, $[\alpha]^{25}D$ —5,3° (*c* 5; сп.). Ю. Швачкин

21617. **Реакция цистина и лантионина с водным раствором гидрата окиси кальция. Идентификация 2-метилтиазолидин-2,4-дикарбоновой кислоты. Данн, Оливер, Гейтс** (The reaction of cystine and lanthionine with aqueous calcium hydroxide. The identification of 2-methylthiazolidine-2,4-dicarboxylic acid. Dann J. R., Oliver G. L., Gates J. W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1644—1649 (англ.)

Р-цией L-цистина (I) с водн. р-ром $Ca(OH)_2$ (20°, 4-месяца) и последующей этерификацией получен хлоргидрат диэтилового эфира соединения (II) (выход эфира 6,4—9,3%), который разделен на две фракции: IIа, т. пл. 142—144° (разл.), и IIб, т. пл. 122—127° (разл.) IIа идентифицирован как хлоргидрат диэтилового эфира 2-метилтиазолидин-2,4-дикарбоновой к-ты (III), который синтезирован из L-цистеина и пировиноградной к-ты. IIб является рацематом III, т. к. при рацемизации III (в спирт. р-ре NaOH) получается хлоргидрат IIб. Кроме того, III и IIб дают одинаковые конечные продукты: 1) при обработке 30% H_2O_2 — дихлоргидрат диэтилового эфира цистина, 2) при обработке *n*-нитрофенилгидразином — *n*-нитрофенилгидразон этилового эфира пировиноградной к-ты. Аналогично I лантионин (IV) при обработке водн. р-ром $Ca(OH)_2$ (52 дня) дает IIа и IIб (общий выход эфира 9,1%). Идентичность в-в во всех случаях подтверждена УФ- и ИК-спектрами. Механизм р-ции состоит, по-видимому, в расщеплении I и IV с образованием остатка цистеина и β-аминоакриловой к-ты (V) (в случае I выделяется элементарная сера). V дезаминируется до $CH_3COCOOH$, которая при р-ции с остатком цистеина образует II. Р. Костяновский

21618. **Реакция дьенколовой кислоты с водным гидратом окиси кальция. Выделение и идентификация рацемической тиазолидин-4-карбоновой кислоты. Данн, Гейтс** (The reaction of djenkolic acid and aqueous calcium hydroxide. The isolation and identification of racemic thiazolidine-4-carboxylic acid. Dann J. R., Gates J. W., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1650—1651 (англ.)

Реакцией дьенколовой к-ты (I) с водн. $Ca(OH)_2$ [30 *г* I и 30 *г* $Ca(OH)_2$ в 750 *мл* воды, 25°, 53 дня] и последующей этерификацией получено соединение II [выход 32,2%, т. кип. 80—84/3 *мм*; для хлоргидрата (III), т. пл. 121—122°], идентичное по составу, УФ- и ИК-спектрам поглощения этиловому эфиру тиазолидин-4-карбоновой к-ты (IV) [для хлоргидрата (V), т. пл. 141°]. V, в отличие V от III, обладает оптич. активностью. Рацемизацией небольшим кол-вом спирт. р-ра NaOH получен хлоргидрат IV (т. пл. 118—120), полностью идентичный III (см. пред. реф.). Р. Костяновский

21619. **Изучение стереохимии. Сообщение X. DL-фенилсеринолы. Новый синтез и стереохимические данные (3). Раскрытие цикла DL-трео-2-фенил-4-фенилоксиметил-Δ²-оксазолина в основных средах. Тагути, Томоэда** (Studies in stereochemistry. X. DL-phenylserinols: a new synthesis and its stereochemical findings. (3). Ring opening of DL-*threo*-2-phenyl-4-phenyl-hydroxymethyl-Δ²-oxazoline in basic media. Taguchi Tanezo, Tomoeda Munemitsu), Pharmac. Bull., 1956, 4, № 6, 473—476 (англ.)

Определялось строение полученного ранее из бромгидрата DL-*трео*-1-фенил-1-бензоилокси-2-амино-3-бромпропана (I) и $NaHCO_3$ в C_6H_6 в-ва $C_{16}H_{15}O_2N$ (II). Из I получают также II при действии безводн. Na_2CO_3 в абс. спирте; наряду с DL-*трео*-1-фенил-2-бензоиламинопропандиолом-1,3 (III) при действии CH_3COOK в 90%-ном спирте и наряду с DL-*трео*-2-фенил-4-фенилоксиметил-Δ²-оксазолином (IV) при действии 1%-ного NaOH в 90%-ном CH_3OH. II является DL-1-фенил-2-бензоиламинопропен-1-олом-3 или DL-1-фенил-2-бензоилиминопропанолом-3. II содержит OH- и N-бензоильную группы, растворяется в разб. к-тах, но не дает солей, содержит сопряженные двойные связи. При гидрировании II поглощает 1 моль H_2 и превращается в DL-1-фенил-2-бензоиламинопропанол-3 (V), который получают также из DL-1-фенил-2-аминопропанола-3 (VI). II получают также из Δ²-DL-*трео*-2-фенил-4-фенилацетоксиметилоксазолина (VII) при обработке CH_3COOK в спирте. Предполагают, что при обработке I основными реагентами образуется оксазолидиниевый катион, который превращается или в II, или в III. IV превращается в II в результате отщепления воды и присоединения воды к образовавшемуся бензилиденоксазолину с расщеплением цикла. Р-р 2 *г* I и 4 *г* безводн. CH_3COOK в 60 *мл* 90%-ного спирта кипятят 15 час. и продукт р-ции перекристаллизовывают из этилацетата. Получают 190 *мг* III, из маточных р-ров 150 *мг* II. Аналогично получают II из IV и из VII. Кипятят 8,5 часа 4 *г* I с 4 *г* Na_2CO_3 в 70 *мл* абс. спирта. Получают 200 *мг* II. 2 *г* I и 5 *мл* 10%-ного NaOH кипятят в 45 *мл* CH_3OH 3 часа. Получают 150 *мг* II и 520 *мг* IV (легче растворим в эф., чем II). При кипячении 20 час. 100 *мг* IV с 0,25 *мл* 10%-ного NaOH и 2,25 *мл* CH_3OH получают 90 *мг* II. В результате кипячения 15 час. 50 *мг* IV в 5 *мл* 90%-ного спирта получают 30 *мг* II, а при нагревании 12 час. под давлением до 130—140° 100 *мг* IV в 2 *мл* 90%-ного спирта получают 30 *мг* II и 10 *мг* III (не растворим в HCl). Гидрируют 100 *мг* II в 15 *мл* абс. спирта над 50 *мг* 10%-ного Pd/C при 16°, получают 90 *мг* V, т. пл. 148—150° (из этилацетата). Из 290 *мг* VI по Шоттен—Бауману получают 290 *мг* V. Приведены $\nu_{макс}$ и $\lambda_{макс}$ II и V. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26777. Н. Швецов

21620. **Превращение глутаминовой кислоты и глутамина в пирролидонкарбоновую кислоту, а последней в глутаминовую. Дюбур, Девилье** (Transformation de l'acide glutamique et de la glutamine en acide pyrrolidone carboxylique et de ce dernier en acide glutamique. Dubourg Jean, Devillers Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1351—1355 (франц.)

Для получения аминокислот из мелассы изучены условия циклизации глутаминовой к-ты (I) и глутамина (II) в пирролидонкарбоновую к-ту (III) и гидролиз III в I. Опыты проводились с 10%-ным р-ром I 4 часа при 95° и 2 часа при 135°, pH 3—12. Наиболее высокий выход III получают при pH 3—5 и т-ре 135°. В сильно кислой и сильно щел. средах циклизация I не происходит. При нагревании 10%-ного р-ра II 4 часа, при 95° pH 4—11, выход III 70—80%. Гидролиз III в I протекает в сильно кислой и сильно щел. средах, однако при этом устанавливается равновесие между III и I, которое зависит от pH и от т-ры. И. Матвеева

21621. **Неожиданное образование ангидросоединений при синтезе аспарагильных и глутамильных пептидов.** Гиш, Кацояннис, Хесс, Стедман (Unexpected formation of anhydro compounds in the synthesis of asparaginyl and glutaminyl peptides. Gish Duane T., Katsoyannis G., Hess George P., Stedman R. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5954 (англ.)

При конденсации N-карбобензокси-(КБЗ)-L-аспарагина (I) с метиловым эфиром S-бензил-L-цистеина (II) под действием пирофосфита в р-ре диэтилфосфита кроме ожидаемого метилового эфира N-КБЗ-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеина (III) (выход 35%, т. пл. 199—200°) образуется также ангидропроизводное III (IV), выход 27%, т. пл. 128–129°, $[\alpha]^{24}D$ — 42,1° (*c* 1; CH_3COOH). При проведении р-ции под действием дициклогексилкарбодиимида (V) в тетрагидрофуране образуется 39% III и 26% IV. При получении III из смешанных ангидридов I с карбоновыми к-тами не происходит образования IV; лучший выход III (58%) достигается при получении смешанного ангидрида из хлорангидрида изовалериановой к-ты. Аналогично из N-тозил-L-глутамил-L-аспарагина и II при действии V образуется 40% метилового эфира N-тозил-L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеина, т. пл. 228—229°, $[\alpha]^{23}D$ — 30,7° (*c* 1; диметилформамид), и 15% его ангидропроизводного, т. пл. 210—211°, $]\alpha]^{23}D$ —33,5° (*c* 1; диметилформамид). В меньшей степени происходит дегидратация при получении метилового эфира N-КБЗ-L-глутамил-S-бензил-L-цистеина (VI): при действии тетраэтилпирофосфата образуется 70% VI, т. пл. 201°, $[\alpha]^{23}D$ — 28,0° (*c* 1; диметилформамид) и лишь 5% ангидропроизводного VI, т. пл. 103—104°, $[\alpha]^{23}D$ —35,0° (*c* 1; диметилформамид); при действии V в тетрагидрофуране образуется 76% VI и не образуется ангидропроизводного.

С. Аваева

21622. **Синтезы на основе фталимидокислот. Часть IX. Модельные вещества для синтеза глутатиона; ангидрид фталил-L-глутаминовой кислоты как исходное вещество для получения α-глутамилпептидов.** Кинг, Кларк-Льюис, Уэйд (Syntheses from phthalimido-acids. Part IX. Model compounds for a synthesis of glutathione, and phthalyl-L-glutamic anhydride as a source of α-glutamylpeptides. King F. E., Clark-Lewis J. W., Wade Roy), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 886—894 (англ.)

В продолжение прежних исследований (РЖХим, 1957 74583) показано, что конденсация L-3-формил-2,2-диметилтиазолидинкарбоновой-4 к-ты (I) с метиловым или этиловым эфиром глицина (II и III) в присутствии PCl_3 протекает с рацемизацией I и приводит к рацемич. метиловому или этиловому эфиру 4-карбоксиметилкарбамоил-3-формил-2,2-диметилтиазолидина (IV и V). При действии анилина в присутствии PCl_3 на соответствующие к-ты получены анилид I, анилид бензоилглицина (VI), анилид фталилглицина (VII). Р-цией в присутствии PCl_3 получен также этиловый эфир бензоилглицилглицина (VII). Аммонолизом IV или конденсацией I с глицинамидом получен L- и DL-4-карбамоилметилкарбамоил-3-формил-2,2-диметилтиазолидин (IX) и показано, что при деформилировании IX действием метанольного HCl вместо ожидаемого 4-карбамоилметилкарбамоил-2,2-диметилтиазолидина получается 4-карбометоксиметилкарбамоил-2,2-диметилтиазолидин (X). При гидролизе метилового эфира фталил-γ-DL-глутамилглицина (XI) смесью ацетона и разб. HCl образуется фталил-γ-DL-глутамилглицин (XIa), однако в тех же условиях 4-карбометоксиметилкарбамоил-2,2-диметил-3-(фталил-L-глутамил)-тиазолидина (XII) превращается в фталил-L-глутаминовую к-ту (XIII), а метиловый эфир XII (XIV) гидролизуется до метилового эфира XIII; все эти данные указывают на лабильность 3-ацильных производных тиазолидина. Ангидрид фталил-L-глутаминовой к-ты (XV) использован для синтеза ряда производных XIII. Получены γ-метиловый (XVI), γ-бензиловый (XVII), α-метиловый-γ-бензиловый (XVIII) и α-метиловый (XIX) эфиры XIII, хлорангидриды, анилиды и *n*-карбэтоксианилиды XVI и XIX, диметиловый эфир фталил-α-L-глутамилглицина (XX). Изучены условия получения S-бензил-N-фталил-L-цистеина (XXI) и превращения его в S-бензил-N-фталил-L-цистеинилглицин (XXII) и затем в S-бензил-L-цистеинилглицин (XXIII).

$$(CH_3)_2CSCH_2CHRNR'$$

I R = COOH, R' = CHO; IV R = $CONHCH_2COOCH_3$, R' = CHO; V R = $CONHCH_2COOC_2H_5$, R' = CHO; IX R = $CONHCH_2CONH_2$, R' = CHO; X R = $CONHCH_2COOCH_3$, R' = H; XII R = $CONHCH_2COOCH_3$, R' = $CO(CH_2)_2CH(COOH)N(CO)_2C_6H_4$; XIV R = $CONHCH_2COOCH_3$, R' = $CO(CH_2)_2CH(COOCH_3)N(CO)_2C_6H$

2,5 *мл* PCl_3 прибавляют к р-ру 3,9 *г* III в 30 *мл* абс. C_6H_6 и 30 *мл* диоксана, встряхивают 5 мин., прибавляют 5,5 *г* I и кипятят до прекращения выделения HCl. Р-р упаривают, остаток обрабатывают 15%-ным р-ром Na_2CO_3 и экстрагируют этилацетатом, выделяют DL-V, выход 40%, т. пл. 94—95° (из этилацетата). Аналогично из II и I получают DL-IV, выход 55%, т. пл. 107—108° (из этилацетата). Из 1,5 *г* I, 1,1 *мл* анилина, 0,9 *мл* PCl_3 и 50 *мл* C_6H_6 (3 часа) аналогично получают анилид I, выход 90%, т. пл. 187—188° (осажден водой из р-ра в сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 115,5° (*c* 1,1; сп.). Анилид I получен также действием анилина на смешанный ангидрид, полученный из I и изобутилового эфира хлоругольной к-ты (XXIV), выход 75%, т. пл. 189—190° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 179° (*c* 0,07; сп.), — 280° (*c* 2; хлф.). Деформилирование анилида I (0,5 *г*) нагреванием 5 мин. с 25 *мл* метанольного 2% HCl приводит к хлоргидрату анилида 2,2-диметилтиазолидинкарбоновой-4 к-ты, выход 100%, т. пл. 120°. 3,6 *г* бензоилглицина (XXV), 2,8 *мл* анилина, 1,5 *мл* PCl_3 и 100 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, упаривают, обрабатывают, 15%-ным р-ром Na_2CO_3, получают VI, выход 95%, т. пл. 208—209° (из сп.). Аналогично из фталилглицина получают VII, выход 90%, т. пл. 213—232° (из CH_3COOH); из III и XXV получают VIII, выход 50%, т. пл. 119—120° (из воды). К р-ру 0,5 *г* DL-IV в 3 *мл* CH_3OH прибавляют 25 *мл* насыщ. при 0° р-ра NH_3 в CH_3OH. Через несколько дней р-р упаривают, выход DL-IX ~ 100%, т. пл. 164—165°. Из L-IV получен L-IX, т. пл. 188—189° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 95,6° (*c* 1,4; CH_3OH). I действием XXIV превращают в смешанный ангидрид и обрабатывают глицинамидом в диметилформамиде (в присутствии триэтиламина), получают L-IX, выход 90%. 1 *г* L-IX нагревают 5 мин. с 80 *мл* 2%-ного р-ра HCl в CH_3OH и упаривают досуха; после отделения NH_4Cl получают 0,73 *г* хлоргидрата X, т. пл. 120° (разл.). Для получения XI 5,2 *г* XV прибавляют при перемешивании к р-ру 2,5 *г* хлоргидрата II и 2,8 *мл* триэтиламина в 50 *мл* $CHCl_3$. Через ~ 12 час. р-р упаривают, остаток экстрагируют р-ром $NaHCO_3$, который затем подкисляют, выход XI 75%, т. пл. 157—158° (из воды). Кипячением 1 *г* XI с 12 *мл* 4 н. HCl и 12 *мл* ацетона получено 0,9 *г* XIa, т. пл. 206—207° (из воды). Для получения XIV 1 *г* XIX в 15 *мл* $CHCl_3$ превращают в смешанный ангидрид действием 0,43 *г* XXIV и 0,48 *мл* триэтиламина и затем прибавляют 0,9 *г* хлоргидрата X и 0,48 *г* триэтиламина в 10 *мл* $CHCl_3$. Через ~ 12 час. р-р промывают водой и водн. $NaHCO_3$ и упариванием выделяют некристаллизующийся XIV. Кипячение 0,6 *г* XIV с 12 *мл* 4 н. HCl и 12 *мл* ацетона приводит к XIX, т. пл. 135—136°. 15 *г* XV кипятят 15 мин. с 200 *мл* CH_3OH и упаривают, получают XVI, выход 80%, т. пл. 136—137° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 40,5° (*c* 27; $CHCl_3$). XVI действием $SOCl_2$ (14 час., ~ 20°) переведен в хлорангидрид; при кипячении с

$SOCl_2$ (1 час) происходит рацемизация. Обработкой хлорангидрида **XVI** анилином в C_6H_6 получен α-анилид **XVI**, т. пл. 138—130°, $[\alpha]^{20}D$ — 1,0° (*c* 2; $CHCl_3$). α-Анилид **XVI** получен также через смешанный ангидрид **XVI** и **XXIV**. Из хлорангидрида **XVI** и этилового эфира *n*-аминобензойной к-ты получен α-*n*-карбэтоксианилид **XV**, выход 65%, т. пл. 126—127° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 1,5° (*c* 2; хлф.). Конденсацией 2 *г* хлорангидрида **XVI** в 15 *мл* абс. C_6H_6 с 0,9 *г* хлоргидрата **II** и 2,1 *мл* триэтиламина в 10 *мл* $CHCl_3$ получают **XX**, выход 85%, т. пл. 82—83° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ — 3,1° (*c* 1,4; хлф.). 15 *г* **XV** нагревают 2 часа при ~100° с 22 *мл* свежеперегнанного бензилового спирта и экстрагируют водн. р-ром $NaHCO_3$. Подкислением водн. р-ра и экстракцией эфиром выделяют 16,4 *г* **XVII**, т. пл. 66—67° (из C_6H_6-петр. эф.; содержит C_6H_6), $[\alpha]^{20}D$ — 30,4° (*c* 3; хлф.). 10 *г* **XVII** обрабатывают избытком эфирного р-ра CH_2N_2, избыток CH_2N_2 разлагают CH_3COOH, р-р выпаривают. Получившийся **XVIII** гидрируют в этилацетате над 5%-ным Pd/C. После поглощения 50% H_2 от теории р-р экстрагируют водн. $NaHCO_3$ и вновь гидрируют и экстрагируют $NaHCO_3$. Подкислением водн. р-ров выделяют **XIX**, выход 65%, т. пл. 138° (из этилацетата), $[\alpha]^{26}D$ — 55,9° (*c* 3,2; этилацетат). Из **XIX** действием $SOCl_2$ в C_6H_6 при ~20° получают хлорангидрид, а из него обработкой анилином — γ-анилид **XIX**, выход 90%, т. пл. 152—153° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ — 29,5° (*c* 0,6; CH_3OH). Кипячение **XIX** с $SOCl_2$ вызывает рацемизацию; γ-анилид DL-**XIX**, т. пл. 110° (из водн. сп.). Получена также L-2,2-диметил-3-фталилглицилтиазолидинкарбоновая-4 к-та конденсацией фталилглицинхлорида с L-2,2-диметилтиазолидинкарбоновой-4 к-той, выход 95%, т. пл. 202—203° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 38,5° (*c* 2; сп.). **XXI** получают нагреванием (30 мин., 110—115°) S-бензил-L-цистеина (**XXVI**) с **XV**, выход 32%, т. пл. 128—129° (из бзл.), $[\alpha]^{20}D$ — 150,1° (*c* 1,1; CH_3OH); S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 153—154°; удалением фталильной группы получен вновь оптически чистый **XXVI**. При получении **XXI** при 135—140°, либо при кипячении в лед. CH_3COOH выход достигает 70%, однако при этом происходит частичная рацемизация. **XXI** с $[\alpha]D$ — 35° превращают через хлорангидрид в **XXII**, выход 60%, т. пл. 164—165° (из водн. сп.); по методу смешанных ангидридов выход 70%. Из **XXII** обработкой гидразином получен **XXIII**, выход 30%, т. пл. 200° (разл.). С. Аваева

21623. Инсулин: химия и строение. Уокер (Insulin: chemistry and structure. Walker G. T.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 8, 366—369 (англ.)

Обзор работ по методам выделения, свойствам и установлению строения инсулина. Библ. 22 назв. С. А.

21624. Аминокислоты и белки, синтез и анализ. Берленге (Acides aminés et protéines; synthèses et analyses. Berlinguet Louis), Laval méd., 1957, **22**, № 1, 83—135 (франц.)

Приведен обзор разработанных автором методов синтеза природных и не встречающихся в природе аминокислот, а также аминоспиртов. Обсуждаются методы разделения и исследования аминокислот и белков (хроматография на бумаге и на колонках, электрофорез, ферментативное разделение антиподов и др.). Методы синтеза аминокислот и аминоспиртов основаны на восстановлении и гидролизе производных малонового эфира и этилового эфира ацетамидоциануксусной к-ты. Предложена схема р-ций для производных малонового эфира: $HCR(COOC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2(NH_2)$-$COOH + CH(NH_2)(CH_2OH)_2 + CH(NH_2)(CH_2OH)COOH$, где $R = NHCOOC_2H_5$, NHCHO, $NHCOC_6H_5$, $N(CO)_2C_6H_4$. Возможно подобрать условия, в которых основным продуктом р-ции при восстановлении $NaBH_4$ в водн. или спиртоводн. среде является оксиаминокислота. При синтезе аминоспиртов проводят омыление одной из эфирных групп у продукта конденсации Na-малонового эфира с галоидным алкилом, декарбоксилируют, восстанавливают вторую эфирную группу $LiAlH_4$ на холоду, после чего отщепляют ацетильный остаток. Выходы для фенилаланилола, тирозинола и лейцинола составляют от 70 до 80%. Конденсация γ-феноксибромопропана с этиловым эфиром ацетамидомалоновой или ацетамидоциануксусной к-т с последующим гидролизом и декарбоксилированием приводит к γ-фенокси-α-аминовалериановой к-те (**I**): выход 40—50%; пикрат **I**, т. пл. 165°; гидантоин **I**, т. пл. 160°; φ-уреид **I**, т. пл. 149°. α-амино-ε-феноксикапроновая к-та (**II**), получена из 1,4-дибромпропана. Выход 60%; бензоильное производное **II**, т. пл. 148°; φ-уреид, т. пл. 160°; α-амино-γ-этоксимасляная к-та (**III**); из β-этоксипропиональдегида по Штрекеру получен аминонитрил, который с $(NH_4)_2CO_3$ дал гидантоин. Последний при омылении расщепляется в **III**. Выход 30%. Бензоильное производное **III**, т. пл. 107°; φ-уреид **III**, т. пл. 130°; гидантоин **III**, т. пл. 128°. По той же схеме р-ций из циклич. кетонов получены N-алкилированные циклопентенаминокарбоновые к-ты. Перед омылением нитрила необходимо в этих случаях ацетилировать вторичный амин, чтобы избежать обратного расщепления до кетона. Предложен метод разделения серина (**IV**) и глицина (**V**) хроматографией на бумаге в среде пиридин : вода (80 : 20). R_f **IV** 0,30; **V** 0,19. Е. Каверанева

21625. N-карбангидриды β-аминокислот и их полимеризация. Биркофер, Модиц (N-Carboxy-β-aminosäure-anhydride und ihre Polymerisation. Birkofer Leonhard, Modic Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1—3, 56—62 (нем.)

N-карбангидриды β-аминокислот синтезировались согласно схеме: $RNH(R')CHCH_2COOH \xrightarrow[\text{диоксан, 60—65°}]{COCl_2}$ $\rightarrow RN(COCl)CH(R')CH_2COOH \xrightarrow[\text{эфир, 0°}]{(C_2H_5)_3N} RNCHR'CH_2COOCO$ (с замыкающей связью между N и CO).

Таким способом получены: 1) ангидрид N-карбокси-N-фенил-β-аланина ((**I**), выход 71%, т. пл. 128°) из N-фенил-β-аланина через N-хлорформил-N-фенил-β-аланин ((**II**), выход 75%, т. пл. 86—88°) ангидрид N-карбокси-N-*n*-толил-DL-β-аминомасляной к-ты ((**III**), выход 41,5%, т. пл. 75—76°) из N-*n*-толил-DL-β-аминомасляной к-ты, через N-хлорформил-N-*n*-толил-DL-β-аминомасляной к-ты ((**IV**), выход 71%, т. пл. 93—94°). Ангидриды **I** и **III** устойчивы в холодной воде; при нагревании наступает сначала растворение с постепенным выделением CO_2, затем в случае **I** выделяется смолообразный продукт полимеризации, в то время как у **III** р-р остается прозрачным. Полимеризация **I** проводилась двумя способами: 1) в диоксане, катализатор — H_2O, при 25—30° в течение 5—6 дней, а также 5 недель; 2) при нагревании ангидрида выше т-ры плавления в течение 1 часа. $n\mathbf{I} + H_2O = H[N(C_6H_5)CH_2CH_2CO]_nOH + nCO_2$, n=18—20, в первом случае получился полимер с мол. в. 2800 (19 аминокислотных звеньев) с т. пл. 226—228° (начинает спекаться при 220°); т-ра плавления и мол. вес не зависят от продолжительности полимеризации. Полимер не растворим в воде, легко растворяется в лед. CH_3COOH (**IV**) и горячем диметилформамиде (**V**), из последнего высаживается эфиром. По второму способу **I** медленно нагревали до 145° при 0,4 *мм* рт. ст., при плавлении начинает отщепляться CO_2, образующийся при этом полимер несколько хуже растворим в **IV** и **V**, начинает спекаться при 240° без заметной т-ры плавления, мол. вес полимера 16300 (111 аминокислотных звеньев).

Получены также карбанилидо-N-фенил-β-аланин из II и анилиды и *п*-толуидиды из I и III по схеме: I или $III + H_2NR'' \xrightarrow[-CO_2]{} RNHCH(R')CH_2CONHR''$.

Е. Родионова

21626. **Новые методы синтеза пептидов. Сообщение II. Применение алкил- и аралкилмеркаптоформил-производных. Коллонич, Габор, Хайош** (Neue Methoden zur Peptidsynthese. II. Mitteilung: Die Anwendun von Alkyl- und Aralkyl-mercapto-formyl-Abkömmlingen. Kollonitsch János, Gábor Valéria, Hajós Andor), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2293—2301 (нем.)

Для защиты аминогруппы при синтезе пептидов предложено использовать метил-, этил-, бутил- и бензилмеркаптоформильные группы (ММФ, ЭМФ, БУМФ и БМФ соответственно), вводимые посредством меркаптоформилхлоридов. Наиболее удобными оказались БУМФ- и БМФ-группы. Удаление защитных групп осуществляется действием пербензойной к-ты (I): а) 7,7 *г* этилового эфира глицина (II) обрабатывают при 0° 3,3 *мл* ММФ-хлорида (III) в 60 *мл* $CHCl_3$, через 12 час. промывают водой, 2 н. HCl, упаривают в вакууме и промывают петр. эфиром. Выход этилового эфира N-ММФ-глицина (IV) 72%, т. пл. 55—56°. Кипятят 11,2 *г* IV с 45 *мл* CH_3COOH и 45 *мл* конц. HCl 15 мин., упаривают в вакууме, промывают смесью диэтилового и петр. эфиров (1 : 1), выход N-ММФ-глицина (V) 95%, т. пл. 119—119,5° (из этилацетата); б) к 1,5 *г* глицина (VI) и 1,06 *г* Na_2CO_3 в 20 *мл* воды прибавляют р-р 2,3 *г* III в 20 *мл* абс. диоксана и еще 1,06 *г* Na_2CO_3, встряхивая 1,5 часа при 20°, извлекают этилацетатом и упаривают в вакууме, выход V 16,5%, т. пл. 117—119° (из петр. эф. и этилацетата). Аналогично (а) из 1,74 *г* этилового эфира *трео*-β-D,L-фенилсерина и 0,36 *мл* III в 20 *мл* $CHCl_3$ получают 0,49 *г* этилового эфира N-ММФ-*трео*-β-D,L-фенилсерина, т. пл. 123—125° (из сп.). К 1,81 *г* *трео*-β-D,L-фенилсерина и 0,6 *г* MgO в 30 *мл* воды прибавляют 0,88 *мл* III в 10 *мл* диоксана, встряхивают 45 мин. при 20°, подкисляют 6 *мл* 5 н. HCl, концентрируют, р-цией в 15 *мл* воды экстрагируют этилацетатом и упаривают экстракт в вакууме, выход N-ММФ-*трео*-β-D,L-фенилсерина 1,41 *г*, т. пл. 128—131° (из эф.). 0,74 *г* V в 15 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают при 0° 1,7 *г* I в 55 *мл* C_6H_6, спустя 1 час упаривают в вакууме, остаток встряхивают 30 мин. с 20 *мл* воды (50°), промывают эфиром, водн. слой пропускают через амберлит I R4B (3 *г*, аммонийная форма) и элюат (водн.) сгущают, выход VI 60%, т. пл. 232° (разл.). 20,6 *г* II в 140 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают при 0° 12,35 *г* ЭМФ-хлорида (VII) в 60 *мл* $CHCl_3$. Выход этилового эфира N-ЭМФ-глицина (VIII) 82%, масло. 16,8 *г* VIII кипятят с 70 *мл* лед. CH_3COOH и 70 *мл* конц. HCl, выход N-ЭМФ-глицина (IX) 56%, т. пл. 80—81° (разл; из хлф.). Взаимодействие 0,75 *г* VI с 1,24 *г* VII в присутствии Na_2CO_3 также приводит к IX, выход 32%, т. пл. 80—82° (из хлф.). Аналогично из D,L-аланина (X) получают N-ЭМФ-аланин, выход 36%, т. пл. 159—160° (из хлф.). 30 *мл* жидкого $COCl_2$ обрабатывают при 20° 40,8 *г* $C_6H_5CH_2SH$ и 0,3 *г* $AlCl_3$, через 12 час. (—5 — +5°) разгоняют при 0,001 *мм*, выход БМФ-хлорида (XI) 27 *г*, т. кип. 65—70° (0,001 *мм*), т. заст. 12°. К 6 *г* VI и 16,8 *г* $NaHCO_3$ в 120 *мл* воды прибавляют по каплям р-р 11 *мл* XI в 80 *мл* диоксана, встряхивают 45 мин. и подкисляют 5 н. HCl, выход N-БМФ-глицина (XII) 70,5%, т. пл. 153—153,5°. Аналогично получены (с MgO) (перечисляются выход в %, т. пл. в °С): N-БМФ-D,L-аланин, 78,5, 176—178; N-БМФ-L-аланин, 126—127°, [α] *D* — 20° (*c* 1; абс. сп.); N-БМФ-D,L-серин, 82, 146—147 (петр. эф.- эф.); N-БМФ-D,L-фенилаланин (с Na_2CO_3), 82, 104—106; N-БМФ-L-глутаминовая к-та, 52,5, 117—120°, [α] *D* — 14° (*c* 1, диоксан). 0,5 *г* XII обрабатывают 2 *мл* $SOCl_2$ (10 мин., 60°) и сгущают в вакууме, получено 0,49 *г* N-БМФ-глицилхлорида (XIII). К 0,97 *г* XIII в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при 0° 0,87 *г* II в 10 *мл* $CHCl_3$, через 12 час. (~20°) сгущают в вакууме, выход этилового эфира N-БМФ-глицилглицина (XIV) 44%, т. пл. 117—119,5° (из сп.). 1,68 *г* XII, 0,76 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 0,77 *мл* изовалерилхлорида в 15 *мл* толуола оставляют на 2 часа при 0° и прибавляют 1,55 *г* II в 5 *мл* толуола через 12 час. (8°), промывают водой, 1 н. HCl, 5% $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме выход XIV 36%. 1,13 *г* XII, 0,52 *г* II и 1,13 *г* N,N′-дициклогексилкарбодиимида в 30 *мл* $CHCl_3$ перемешивают 7 час. После фильтрования и упаривания в вакууме выход XIV 53%. Аналогично получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °С): этиловый эфир N-БМФ-D,L-аланилглицина (XV), 73, 120—121° (из абс. сп.); этиловый эфир N-БМФ-D,L-аланилглицина (XVI), —, 105—106° (абс. сп. + эф.), этиловый эфир N-БМФ-глицил-D,L-фенилаланина (XVII), 50, 108—109° (из абс. сп.). 1,13 *г* XII в 10 *мл* толуола, обрабатывают 0,48 *мл* хлоругольного этилового эфира и 0,7 *мл* $(C_2H_5)_3N$. Спустя 1 час прибавляют 0,7 *г* хлоргидрата II и 0,7 *г* $(C_2H_5)_3N$ в 10 *мл* $CHCl_3$, через 24 часа (0°) промывают 3% $NaHCO_3$ и водой, сушат и упаривают в вакууме, выход XIV 0,28 *г*. 1,65 *г* II в 6 *мл* $CHCl_3$ обрабатывают 0,28 *мл* PCl_3 в 2 *мл* толуола, через 30 мин. (0°) к фильтрату прибавляют 1,45 *г* XII, нагревают 3 часа до 130°, фильтрат упаривают в вакууме, выход XIV 1,26 *г*. К 14,7 *г* хлоргидрата этилового эфира глицилглицина (XVIII) в 150 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям 12 *мл* XI и 20 *мл* $(C_2H_5)_3N$, через ~12 час. (0°) разбавляют 100 *мл* $CHCl_3$, промывают 2 н. HCl и водой и упаривают в вакууме, выход XIV 69,5%. 1,05 *г* XIII в 15 *мл* диоксана встряхивают с 0,32 *г* VI и 0,26 *г* MgO в 10 *мл* воды, спустя 1 час подкисляют 5 н. HCl, выход N-БМФ-глицилглицина (XIX) 0,53 *г*, т. пл. 175—178° (из сп.). К 1,87 *г* моногидрата солянокислого глицилглицина и 1,2 *г* MgO в 15 *мл* воды прибавляют 1,6 *мл* XI в 10 *мл* диоксана. После подкисления выделяют XIX, выход 80%. 5 *г* XIV нагревают с 10 *мл* лед. CH_3COOH и 8 *мл* конц. HCl, 20 мин. при 100—110°, охлаждают и выливают в 30 *мл* воды, выход XIV 3,27 *г*. 1,7 *г* XIX в 30 *мл* диоксана + 0,5 *мл* воды обрабатывают 2,08 *г* I в 36 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* лед. CH_3COOH, через 3,5 часа упаривают в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* воды, извлекают эфиром и пропускают через «дауэкс-50» (6 *г*, водородная форма), элюируют 2% NH_4OH, элюат упаривают в вакууме, выход глицилглицина (XX) 64%, т. пл. 220—222°. В безводн. среде выход XX 53%. Действие I на XIV и XIX в иных условиях приводит к бензолсульфонатам XVIII и XX соответственно. Действие I в р-ре C_6H_6 на XIV в диоксане в присутствии воды дает XX (45%). Аналогично получению XX из XIX получен, исходя из XV, этиловый эфир D,L-аланилглицина, выход 59%, из XVII — этиловый эфир глицил-D,L-фенилаланила, выход 70%, из XVI — этиловый эфир L-аланилглицина, выход 38%. К 30 *мл* $COCl_2$ прибавляют при —15° 26 *мл* C_4H_9SH и 0,2 *г* возогнанного $AlCl_3$, выдерживают смесь 3 часа при —10°, затем ~12 час. при 0° и разгоняют при 40 *мм*, выход БУМФ-хлорида (XXI) 30—38 *г*, т. кип. 63—66°, 40 *мм*. К 0,89 *г* X и 0,93 *г* Na_2CO_3 в 20 *мл* воды прибавляют 1,53 *г* XXI в 15 *мл* абс. диоксана и еще 0,95 *г* Na_2CO_3 (~0°, 1 час), после подкисления выход N-БУМФ-D,L-аланина (XXII) 68%, т. пл. 158° (из этилацетата). Аналогично получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °С): N-БУМФ-D,L-фенилаланин (XXIII), 73,5, 105—107 (из эф. + петр.); N-БУМФ-D,L-серин, 55, 56—58 (из эф. + петр. эф.); N-БУМФ-D,L-глутаминовая к-та, 99—100 (из эф. + петр. эф.), 5,6 *г* XXIII обрабатывают в 60 *мл* толуола при 0° 2,4 *мл* изовалерилхлорида в присутствии 2,8 *мл* $(C_2H_5)_3N$, через 1,5 часа прибавляют 2,8 *г* хлоргидрата

II в 60 *мл* $CHCl_3$ и 2,8 *мл* $(C_2H_5)_3N$, выход этилового эфира N-БУМФ-D,L-фенилаланилглицина (**XXIV**) 70%, т. пл. 104—105°. Аналогично получают этиловый эфир N-БУМФ-D,L-аналилглицина, выход 74,5%, т. пл. 110—111° (из этилацетата). Действием изовалерилхлорида на **XXII** в присутствии $(C_2H_5)_3N$ и последующим прибавлением **VI** получают N-БУМФ-D,L-аланилглицин, выход 33%, т. пл. 160—163° (из этилацетата). Обработка **XXII** в лед. CH_3COOH в присутствии воды р-ром **I** в C_6H_6 дает **X**. Аналогично из **XXIV** получают D,L-фенилаланилглицин, выход 47%, т. пл. 272—274° (из сп.). Приведены R_f полученных пептидов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48133.

Ю. Швачкин

21627. Неферментативное переаминирование между пептидами и пиридоксалем. Выделение 2,4-динитрофенилгидразонов некоторых кетопептидов. Ченнамо, Карафоли, Бонетти (Non-enzymatic transamination between peptides and pyridoxal. Isolation of the 2,4-dinitrophenylhydrazones of some ketopeptides. Cennamo Carlo, Carafoli Biancarosa, Bonetti Erik P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3523—3527 (англ.)

При нагревании 30 мин. при 100° в запаянных пробирках 0,01 моля DL-аланилаланина, L-аланилглицина, L-лейцилглицина, L-лейцилглицилглицина, L-лейцил-L-тирозина, α-L-и γ-L-глутамилглицина или соответствующих 0,01 *M* N-конечных аминокислот с 0,01 *M* пиридоксалем, 0,001*M* р-ром $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 0,2*M* ацетатным буфером pH 5,0 пептиды и аминокислоты переаминируются с пиридоксалем (причем последние быстрее). Оптимум р-ции переаминирования лежит при pH 4,5; в отсутствие Al^{3+} р-ция не идет. После нагревания 1—4 часа смесей, содержащих 0,1 моля субстрата, из них выделены в виде 2,4-динитрофенилгидразонов пирувоилглицин (т. пл. 245—246°), пирувоилаланин (т. пл. 215—217°), α-кетоизокапроилглицин (т. пл. 97—98°), α-кетоизокапроилглицилглицин (т. пл. 157—159°), α-кетоизокапроилтирозин (т. пл. 98—99°) и α-кето-α-глутарилглицин (т. пл. 115—116°). Приведены спектры поглощения этих соединений и значения R_f, полученные при хроматографии на бумаге, которые сопоставлены с таковыми для 2,4-динитрофенилгидразонов кетокислот, соответствующих N-конечным аминокислотам пептидов. (см. РЖХим, 1954, 43101).

Т. Ассонова

21628. Синтез ряда изолейцилпептидов и некоторые их свойства. Теодоропулос, Крейг (The synthesis of several isoleucyl peptides and certain of their properties. Theodoropoulos D., Craig L. C.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 9, 1169—1172 (англ.)

С целью изучения зависимости между оптич. конфигурацией пептидов и интенсивностью окраски (ИО) нингидринового комплекса синтезированы изолейцил-L-фенилаланин (**I**), L-изолейцил-D-фенилаланин (**II**), L-изолейцил-L-лейцин (**III**), DL-изолейцилглицин (**IV**), а также DL-изолейцил-DL-серин (**V**) и карбобензокси (КБЗ) — L-фенилаланил-L-гистидин (**VI**). Найдена ИО пептидов в % (считая ИО изолейцина (**VII**) за 100%): изолейцилфенилаланин из бацитрацина A 25; **I** 48; **II** 28; **III** 59; **IV** 45. К р-ру 0,8 *г* КБЗ-L-**VII** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 0,3 *г* $(C_2H_5)_3N$ (**VIII**) при 0° прибавляют 0,325 *г* $ClCO_2C_2H_5$ (**IX**) и (через 10 мин.) р-р 0,8 *г* метилового эфира L-фенилаланина в $CHCl_3$. Через 30 мин. р-р промывают 1 н. HCl, $NaHCO_3$ и водой и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 15 *мл* 90%-ного спирта и обрабатывают при перемешивании 2,5 *мл* 1 н. NaOH. Спирт отгоняют в вакууме, прибавляют 40 *мл* воды и из водн. р-ра, после промывания его эфиром, осаждают к-той 0,8 *г* КБЗ-**I**, т. пл. 166—167° (из водн. сп.). 0,4 *г* КБЗ-**I** в 10 *мл* абс. спирта и 6 *мл* воды гидрируют над Pd / C, выход **I** 0,22 г. Аналогично получают **II** — **IV**. Т-ра плавления КБЗ **III** 130—131°; т-ра плавления КБЗ-**IV** 154—156°. К р-ру 25 *мг* **I** в 60%-ном спирте прибавляют избыток 2,4-динитрофторбензола (ДНФБ) и нагревают (40°, 10 мин.), поддерживая pH > 7 прибавлением 10%-ного $KHCO_3$. Спирт упаривают, избыток ДНФБ экстрагируют эфиром; из водн. р-ра осаждают к-той ДНФБ-**I**, т. пл. 175—177° (из сп.). Аналогично получают ДНФБ-**II**, т. пл. 170—171°. К р-ру 0,6 *г* КБЗ-D.L-**VII** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 0,228 *г* **VIII** при 0° прибавляют 0,244 *г* **IX** и (через 10 мин.) охлажд. смесь 0,6 *г* хлоргидрата метилового эфира серина, 10 *мл* $CHCl_3$ и 0,4 *г* **VIII**. Т-ру р-ра за 30 мин. доводят до ~20°, р-р промывают разб. HCl, $NaHCO_3$ и водой и упаривают. 0,57 *г* из остатка суспендируют в 3 *мл* спирта и порциями прибавляют (~20°, 20 мин.) 1,8 *мл* 1 н. NaOH. Обрабатывают далее, как при получении КБЗ-**I**, и получают 0,49 *г* КБЗ-**V**, т. пл. 138—139° (из воды). КБЗ-**V** гидрируют, как описано для КБЗ-**I**. Очищают **V** методом противоточного распределения в системе 2-бутанол — вода, выход 70 *мг*. Из 1 *г* КБЗ-фенилаланина, 0,34 *г* **VIII**, 0,36 *г* **IX** и 1,6 *г* метилового эфира гистидина получают, как описано для КБЗ-**V** (исключая промывания HCl), метиловый эфир КБЗ-**VI** (в виде масла), который гидролизуют. КБЗ-**VII** осаждают CH_3COOH (pH 4,6), выход 0,9 *г*, т. пл. 198—200° (разл.; из сп.).

Г. Равдель

21629. Изучение полипептидов. VII. Синтез пептидов аргинина. Гофман, Пеккем, Рейнер (Studies on polypeptides. VII. The synthesis of peptides containing arginine. Hofmann Klaus, Peckham William D., Rheiner Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 1, 238—242 (англ.)

Описан метод синтеза пептидов L-аргинина (**I**) из нитро-L-аргинина (**II**). Получены 2 ряда пептидов с пептидной связью по карбоксилу **I** или по аминогруппе **I**. К смеси 40 *мл* дымящей HNO_3 и 25 *мл* 30%-ного олеума при охлаждении (лед с солью) и перемешивании прибавляют 30 *г* **I** и затем 15 *мл* конц. H_2SO_4. Смесь перемешивают при охлаждении 1 час, выливают на лед, прибавляют конц. NH_4OH до pH 8—9 и затем лед. CH_3COOH до pH 6. Выход **II** 81,5%, т. пл. 251—252° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ +24,3 (*c* 4,12; 2 н. HCl). В суспензию 10 *г* **II** в 150 *мл* CH_3OH пропускают HCl (1 час), кипятят 15 мин. и упаривают в вакууме. Операцию повторяют. Остаток растворяют в 40 *мл* CH_3OH и прибавляют эфир; выход хлоргидрата метилового эфира **II** (**III**) 97%, т. пл. 159—161° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +17,5 (*c* 3,20; CH_3OH). К р-ру 1,1 *г* **III** в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 8 *мл* 0,5 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH и упаривают в вакууме. Образовавшийся метиловый эфир **II** растворяют в 10 *мл* диоксана и прибавляют смешанный ангидрид, полученный из 0,84 *г* карбобензокси-(КБЗ)-глицина в 25 *мл* диоксана, 0,96 *мл* три-*н*-бутиламина и 0,38 *мл* хлоругольного эфира при 11—12°. Смесь встряхивают 45 мин. и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в этилацетате, промывают 1 н. HCl, водой, 1 *M* р-ром $NaHCO_3$, водой и высушивают. Упариванием выделяют эфир, гидролизом которого щелочью получают КБЗ-глицилнитро-L-аргинин (**V**). выход 54%, т. пл. 142—145° (из водн. CH_3COOH), $[\alpha]^{25}D$ +3,2° (*c* 1,13; лед. CH_3COOH). Аналогично из КБЗ-L-фенилаланина получают метиловый эфир КБЗ-L-фенилаланилнитроаргинина, выход 70%, т. пл. 160—161° (из CH_2OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$ —16,2° (*c* 1,12; CH_3OH), а его омылением водно-метанольным р-ром NaOH — КБЗ-L-фенилаланилнитро-L-аргинин, вы од 87%, т. пл. 185—186° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{27}D$ +1,5 (*c* 1,59; NC_5H_5); анало-

гично получают КБЗ-L-аланилнитро-L-аргинин, выход 66%, т. пл. 171—172° (из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ —9,4° (*c* 1,29; CH_3OH); КБЗ-L-пролилнитро-L-аргинин, выход 60%, т. пл. 197—198°, $[\alpha]^{30}D$ —32,7° (*c* 3,92; CH_3OH); метиловый эфир α, ε-ди-КБЗ-L-лизилнитро-L-аргинина, выход 64%, т. пл. 70—72° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{29}D$ —10,6° (*c* 3,58; CH_3OH), и из него гидролизом 0,5 н. р-ром NaOH — α, ε-ди-КБЗ-L-лизилнитро-L-аргинин, выход 91%, т. пл. 142—145° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{27}D$ —6,2° (*c* 2,64; NC_5H_5); р-р 1 *г* **IV** в 25 *мл* 10%-ного р-ра лед. CH_3COOH в CH_3OH гидрируют над Pd (12 час.). Фильтрат упаривают в вакууме. Остаток растворяют в CH_3OH и осаждают эфиром. После 2-кратного переосаждения получают ацетат глицил-L-аргинина, выход 67% (высушен, 24 часа при 56° и 0,03 *мм*), $[\alpha]^{25}D$ +1,6° (*c* 4,31; вода), дает дипикрат. Аналогично из соответствующих производных получены ацетаты: L-аланил-L-аргинина, выход 77%, т. пл. 166—168° (из водн. сп.), $[\alpha]^{27}D$ +8,7° (*c* 3,32; вода); L-фенилаланил-L-аргинина (**V**), выход 75%, $[\alpha]^{23}D$ +7,0° (*c* 3,16; вода); L-пролил-L-аргинина, выход 76%, т. пл. 182—183°, $[\alpha]^{27}D$ —28,6° (*c* 2,59; вода); диацетат L-лизил-L-аргинина, выход 64%, $[\alpha]^{26}D$+15,5° (*c* 2,13; вода). **V** при обработке пикриновой к-той превращается в пикрат дикетопипиразина **V**, выход 25%, т. пл. 254—255° (из водн. CH_3COOH). Карбобензоксилированием **II** по Бергману (Bergmann M. и др., Z. physiol. Chem., 1934, **224**, 40) получают КБЗ-нитро-L-аргинин (**VI**), выход 85—90%, т. пл. 134—136° (из водн. сп.), $[\alpha]^{27}D$ —3,5° (*c* 1,02; CH_3OH). Для получения эфиров КБЗ-нитро-L-аргиниламинокислот к р-ру **VI** в абс. диоксане (10 *мл* на ммоль **VI**) прибавляют три-*н*-бутиламин (0,24 *мл* на ммоль) и при 11—12° и перемешивании хлоругольный эфир (0,096 *мл* на 1 ммоль). Через 15 мин. смесь прибавляют к диоксановому р-ру соответствующего эфира аминокислоты (1 ммоль на 1 ммоль **VI**), встряхивают 45 мин. и упаривают при 40—50°. Остаток растворяют в этилацетате, р-р промывают 1 н. HCl, водой, 1 н. Na_2CO_3-водой, высушивают над Na_2SO_4 и упаривают в вакууме. Остаток кристаллизуют из CH_3OH. Этим методом получены анилид **VI** (из **VI** и анилина), выход 56%, т. пл. 167—168° (из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{25}D$ —3,5 (*c* 1,1; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинилглицина (**VII**), выход 44%, т. пл. 70—73° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{29}D$ —13,8° (*c* 3,60; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-аланина, выход 46%, т. пл. 157—159° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —18,8° (*c* 0,98; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-лейцина, выход 60%, т. пл. 170—171° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{30}D$ —23,4 (*c* 0,94; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-фенилаланина, выход 65%, т. пл. 132—133° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha[^{25}D$—8,2° (*c* 1,18; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-тирозина, выход 66%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$ —3,6° (*c* 1,22; CH_3OH); метиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-триптофана, выход 48%, т. пл. 63—85° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{29}D$ —0,5° (*c* 1,54; CH_3OH); диэтиловый эфир КБЗ-нитро-L-аргинил-L-глутаминовой к-ты, выход 52%, т. пл. 108—110° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$—21,3° (*c* 1,50; CH_3OH). Суспензию **VII** в 0,5 н. NaOH встряхивают 1 час при ~ 20°, экстрагируют этилацетатом и подкислением конц. HCl выделяют КБЗ-нитро-L-аргинилглицин (**VIII**), выход 78%, т. пл. 111—113° (из водн. сп.), $[\alpha]^{28}D$ —16,8° (*c* 1,05; CH_3OH). Аналогично из соответствующих эфиров получены КБЗ-нитро-L-аргинил-L-аланин, выход 76%, т. пл. 207—208° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{29}D$ —5,9° (*c* 1,80; NC_5H_5); КБЗ-L-аргинил-L-лейцин, выход 89%, т. пл. 165—167° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{27}D$ —5,0° (*c* 1,73; NC_5H_5); КБЗ-нитро-L-аргинил-L-фенилаланин, выход 98%, т. пл. 225—226° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{29}D$ +13,1° (*c* 0,63; NC_5H_5); КБЗ-нитро-L-аргинил-L-тирозин, выход 90%, т. пл. 171—173° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{28}D$ +17,9° (*c* 3,46; NC_5H_5); КБЗ-нитро-L-аргинил-L-триптофан, выход 88%, т. пл. 202—203° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{30}D$ +20,8° (*c* 1,45; NC_5H_5); КБЗ-нитро-L-аргинил-L-глутаминовая к-та, выход 87%, т. пл. 224—225° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{27}D$ 0,0° (*c* 0,95; C_5H_5N). Р-р 1 *г* **VIII** в 25 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COOH в CH_3OH гидрируют над Pd (12 час.). Упариванием фильтрата в вакууме и обработкой остатка ацетоном получают кристаллич. ацетат L-аргинилглицина (в форме сольвата с CH_3COOH), выход 88%, т. пл. 167—169° (из CH_3OH—CH_3COOH), $[\alpha]^{28}D$ +38,9° (*c* 5,75; вода). Аналогично получены ацетаты: L-аргинил-L-аланина, выход 83%, т. пл. 173—174° (из водн. сп.), $[\alpha]^{32}D$+9,7° (*c* 2,38; вода); L-аргинил-L-лейцина, выход 89%, т. пл. 205—206° (из CH_3OH—CH_3COOH), $[\alpha]^{28}D$ +9,6° (*c* 1,35; вода); L-аргинил-L-фенилаланина, выход 63%, т. пл. 172—173° (из водн. сп.), $[\alpha]^{28}D$ +29,5° (*c* 1,81; вода); L-аргинил-L-тирозина, выход 81%, т. пл. 157—158° (из водн. сп.), $[\alpha]^{32}D$ +33,3° (*c* 1,53; вода); L-аргинил-L-триптофана, выход 52%, гигроскопичный порошок (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{28}D$ +5,1° (*c* 4,94; вода), и L-аргинил-L-глутаминовая к-та, выход 96%, т. пл. 251—252° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{25}D$ +24,8° (*c* 1,90; вода). Приведены R_f полученных пептидов в различных системах р-рителей. Сообщение VI см. РЖХимБх, 1958, 2825. С. Аваева

21630. **Изучение полипептидов. VIII. Синтез пептидов, родственных кортикотропину. Гофман, Йёль, Фурленмейер, Каппелер** (Studies of polypeptides. VIII. Synthesis of peptides related to corticotropin. Hofmann Klaus, Jöhl Albert, Furlenmeier Andreas E., Kappeler Heini), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 7, 1636—1641 (англ.)

Синтезирован ряд ди-, три- и тетрапептидов и пентапептид-L-серил-L-тирозил-L-серил-L-метионил-L-глутаминовая к-та (**I**), входящих в состав полипептидной цепи гормона кортикотропина. Разработано видоизменение азидного метода синтеза пептидов, позволяющее получать сложные ацилированные пептиды в гетерог. водно-эфирных р-рах. 3 *г* L-серина в 20 *мл* воды и 7,2 *г* *п*-толуолсульфохлорида в 100 *мл* этилацетата (**II**) встряхивают 4 часа, постепенно прибавляя 38 *мл* 2 н. NaOH. Подкислением водн. слоя получают *п*-толуолсульфо-L-серин (**III**), выход 78%, т. пл. 235—236′ (из воды), $[\alpha]^{25}D$ —32,3° (*c* 2,06, пиридин). Суспензию 6 *г* **III** в 150 *мл* абс. CH_3OH насыщают HCl, упаривают. Остаток растворяют в 35 *мл* CH_3OH, прибавляют 4 *мл* гидразингидрата и охлаждают 15 час.; выход гидразида **III** 79%, т. пл. 179—181° (из сп.). К 4 *г* L-метионина и 6,8 *г* $NaHCO_3$ в 120 *мл* воды прибавляют при перемешивании 5 *г* карбобензокси-(КБЗ)-хлорида, перемешивают при охлаждении еще 2 часа, подкисляют 6 н. HCl и экстрагируют эфиром. Упариванием эфирного р-ра и прибавлением петр. эфира выделяют КБЗ-L-метионин (**IV**), выход 83%, т. пл. 67—68° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{28}D$ — 16,6° (*c* 2,47; сп.). Р-р 8 *г* хлоргидрата метилового эфира L-метионина в 30 *мл* абс. спирта и 5,5 *мл* триэтиламина выпаривают в вакууме и остаток экстрагируют **II**. К полученному р-ру прибавляют при 5° 100 *мл* эфирного р-ра азида КБЗ-L-серина (из 7,6 *г* гидразида) и встряхивают 20 час. при 5° и 4 часа при ~ 20°. Р-р упаривают, остаток экстрагируют **II**, экстракты промывают 2 н. HCl, насыщ. $NaHCO_3$ и

водой и упаривают. Выход метилового эфира КБЗ-L-серил-L-метионина (V) 65%, т. пл. 101—102° (из сп.). Из 2,5 *г* V в 25 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* гидразингидрата при ~20° (12 час.) получают гидразид КБЗ-L-серил-L-метионина, выход 64%, т. пл. 215—216° (из сп.). К 3,3 *г* V в 10 *мл* CH_3OH (под N_2) прибавляют 9,5 *мл* 1 н. NaOH и через 30 мин. 100 *мл* воды. Р-р экстрагируют II, подкисляют 2 н. HCl, выпавший осадок растворяют в этилацетате, промывают водой и упаривают в вакууме. Выход КБЗ-L-серил-L-метионина (VI) 67%, т. пл. 128—129° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$ —24,2° (*c* 3,2, насыщ. $NaHCO_3$). К р-ру 1,5 *г* VI в 100 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при перемешивании 0,37 *г* Na, затем 7 *г* дауекс-50 (аммонийная форма), перемешивают 10 мин., NH_3 упаривают и следы его удаляют в вакууме над H_2SO_4. Остаток суспендируют в 40 *мл* воды, фильтрат подкисляют лед. CH_3COOH до pH 5 и упаривают в вакууме. Выход L-серил-L-метионина (VIa) 74%, т. пл. 215—216° (из водн. сп.), $[\alpha]^{27}D$ —11,4° (*c* 5,6, 1 н. HCl). VIa получен также гидрированием VI в 90-ной CH_3COOH над Pd / $BaSO_4$, выход 62%. 2,31 *г* хлоргидрата этилового эфира L-тирозина, 20 *мл* диоксана и 1,31 *мл* триэтиламина встряхивают 15 мин., к фильтрату при охлаждении прибавляют р-р азида КБЗ-L-серина (из 1,5 *г* гидразида) в II. Через 40 час. (5°) р-р выпаривают в вакууме, остаток растворяют в II, промывают насыщ. р-ром NaCl, 1 н. HCl (насыщ. NaCl), р-ром $NaHCO_3$ насыщ. р-ром NaCl. Упариванием выделяют этиловый эфир КБЗ-L-серил-L-тирозина (выход 84%) (масло), который омыляют 2 н. NaOH в CH_3OH (30 мин., ~20°). Выход КБЗ-L-серил-L-тирозина (VII) 50%, т. пл. 189—190° (из воды), $[\alpha]^{24}D$ +37,4° (*c* 1,92; сп.). Обработкой метилового эфира VII гидразингидратом в CH_3OH получают гидразид VII, выход 89%, т. пл. 213—214°. VII гидрируют над Pd в CH_3OH + CH_3COOH (6 : 1), выход L-серил-L-тирозина, моногидрат, 88%, т. пл. 254—256° (из воды), $[\alpha]^{24}D$ + 38,4° (*c* 1; вода). К р-ру 1,25 *г* гидразида III в 20 *мл* воды прибавляют 1,5 *мл* конц. HCl и при 0° 0,37 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды. Азид III экстрагируют II, р-р промывают при 0° р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают над Na_2SO_4 и затем прибавляют к р-ру метилового эфира L-тирозина (из 2,11 *г* хлоргидрата) в диоксане. Через 20 час. (при 5°) р-р выпаривают в вакууме, остаток растворяют в II, промывают водой, 2 н. HCl, р-ром $NaHCO_3$ и упаривают. К остатку в 9 *мл* CH_3OH прибавляют 0,4 *мл* гидразингидрата, через 20 час. (при ~20°) выделяют гидразид-тозил-L-серил-L-тирозина, выход 63%, т. пл. 200—202° (из водн. CH_3OH). Смешанный ангидрид, полученный из 2 *г* IV в 15 *мл* диоксана, 1,67 *мл* три-*н*-бутиламина и 0,76 *г* хлоругольного эфира, прибавляют к р-ру этилового эфира глицина в диоксане (из 1,1 *г* хлоргидрата) и через 30 мин. при 8—10° и 1 час при ~20° р-р упаривают. Выход этилового эфира КБЗ-L-метионилглицина 77%, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ —20,0° (*c* 4,6; абс. сп.); омылением последнего 1 н. NaOH в CH_3OH (1 час. при ~20°, подкисление р-ра 2 н. HCl и упаривание) получают КБЗ-L-метионилглицин, выход 94%, т. пл. 135—136° (из воды), $[\alpha]^{26}D$ —16,0° (*c* 2,2; абс. сп.). Обработкой Na в жидком NH_3 (как в случае VII) получают L-метионилглицин, выход 71%, т. пл. 211—212° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{26}D$ +85,0° (*c* 1,9; вода). Смешанный ангидрид, полученный аналогично из 4,06 *г* IV, прибавляют за 30 мин. к р-ру диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты (из 3,6 *г* хлоргидрата в 30 *мл* диоксана и 2,4 *мл* триэтиламина), перемешивают 1 час при 8—10°, упаривают, и остаток растворяют в II. Р-р промывают (см. выше) и упаривают. Прибавлением петр. эфира осаждают диэтиловый эфир КБЗ-L-метионил-L-глутаминовой к-ты, выход 82%, т. пл. 95—96° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —20,9° (*c* 1,27; сп.), омылением которого 2 н. NaOH в CH_3OH получают КБЗ-L-метионил-L-глутаминовую к-ту, выход 92%, т. пл. 138—140°, $[\alpha]^{28}D$ —13,5° (*c* 1; сп.). Последнюю восстанавливают Na в жидком NH_3, NH_3 удаляют, остаток растворяют в 50%-ной CH_3COOH, упаривают в вакууме и остаток трижды упаривают с CH_3OH. Выход L-метионил-L-глутаминовой к-ты (VIII) 79%, т. пл. 205—206° (из водн. сп.), $[\alpha]^{29}D$ +18,6° (*c* 2,6; 1 н. HCl). 1 *г* L-глутаминовой к-ты в 10 *мл* воды и 3 *мл* триэтиламина встряхивают 4 часа с р-ром азида КБЗ-глицина (из 1 *г* гидразида) в II. Смесь подкисляют 2 н. HCl, экстрагируют II и упариванием экстрактов получают КБЗ-глицил-L-глутаминовую к-ту, выход 65%, т. пл. 160—162° (из воды). К р-ру 2,3 *г* гидразида VII в 25 *мл* воды, 1,8 *мл* конц. HCl и 2,5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 0° 0,42 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды и р-р экстрагируют II. Экстракты промывают при 0° р-ром $NaHCO_3$ и водой и прибавляют при 0° к р-ру метилового эфира серина (из 1,72 *г* хлоргидрата и 1,6 *мл* триэтиламина) в 70 *мл* II. Через 15 час. при 5° р-р промывают водой, 2 н. HCl, р-ром $NaHCO_3$ и упаривают в вакууме; выход метилового эфира КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-серина 86%, т. пл. 191—192° (из диоксана-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —3,9° (*c* 1,77; пиридин); действием гидразингидрата в CH_3OH получают гидразид КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-серина, выход 100%, т. пл. 210—213° (из воды). 0,4 *г* глицил-L-глутаминовой к-ты в 10 *мл* воды и 0,82 *мл* триэтиламина встряхивают 18 час. при 5° с р-ром азида КБЗ-L-серина (из 0,5 *г* гидразида) в II. Водн. слой встряхивают затем 10 мин. с 3 *г* дауекс-50 (ацетатная форма), фильтрат упаривают в вакууме; выход КБЗ-L-серилглицил-L-глутаминовой к-ты 44%, т. пл. 106—107° (из воды). Аналогично (42 часа при 5°, водноэфирная среда) из VIII получают КБЗ-L-серил-L-метионил-L-глутаминовую к-ту (IX), выход 46%, т. пл. 117—121° (из воды), $[\alpha]^{25}D$ —22,5° (*c* 1; сп.). 0,13 *г* глутаминовой к-ты в 7 *мл* воды и 0,23 *мл* триэтиламина встряхивают 40 час. при 5° с эфирным р-ром азида VII, полученным из 0,7 *г* гидразида. Водн. слой обрабатывают 2,5 *г* дауекс-50, как описано выше, выход КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-глутаминовой к-ты 37%, $[\alpha]^{25}D$ — 23,5° (*c* 1; сп.). 0,4 *г* IX восстанавливают Na в жидком NH_3 (как в случае VI), полученное в-во трижды упаривают с CH_3OH, суспендируют в 10 *мл* спирта (+ 3 капли лед. CH_3COOH) и отделяют осадок L-серил-L-метионил-L-глутаминовой к-ты (X), выход 86%, $[\alpha]^{25}D$ —26,1° (*c* 1; вода). Суспензию 2,6 *г* VIa в 80 *мл* CH_3OH насыщают на холоду HCl, упаривают в вакууме и получают 3,2 *г* хлоргидрата метилового эфира VIa. К 2,35 *г* последнего в 30 *мл* CH_3OH прибавляют 9,1 *мл* 0,9 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH, упаривают и остаток растворяют в 20 *мл* диоксана и 20 *мл* II. К р-ру прибавляют азид VII (из 2,74 *г* гидразида) в II, встряхивают 20 час. при 5° и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в II, промывают 1 н. HCl, р-ром $NaHCO_3$ и водой. Упариванием выделяют метиловый эфир КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-серил-L-метионина, выход 2,45 *г*, т. разл. 190°, $[\alpha]^{27}D$ —39,0° (*c* 0,7; CH_3OH), который обработкой гидразингидратом переводят в гидразид КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-серил-L-метионина, выход 67% (разл. при нагревании). Р-ций 0,17 *г* VIII в 8 *мл* воды и 0,17 *мл* триэтиламина с эфирным р-ром азида VII (из 0,5 *г* гидразида) получают (аналогично IX) КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-метионил-L-глутаминовую к-ту, выход 32% (осаждена водой из р-ра в CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —22,7° (*c* 1; лед. CH_3COOH). Обработкой последней Na в жидком NH_3 (аналогично X) получают L-серил-L-тирозил-L-метионил-L-глутаминовую к-ту, выход 50%, $[\alpha]^{25}D$ —8,6° (*c* 1; вода). Р-р 0,27 *г* X в 10 *мл* воды и 0,21 *мл* триэтиламина встряхивают 48 час. при 5° с эфирным р-ром азида VII (из 0,92 *г* гидразида). Водн. слой фильтруют и фильтрат встряхивают 10 мин. с 4 *г* дауэкс-50 (в ацетатной форме)

выпавший КБЗ-пептид растворяют добавлением спирта. Р-р фильтруют, упаривают в вакууме до малого объема и охлаждают 12 час., выпадает КБЗ-L-серил-L-тирозил-L-серил-L-метионил-L-глутаминовая к-та (**XI**), которую переосаждают водой из спирт. р-ра, выход 52%, $[\alpha]^{25}D$ −13,2° (*c* 1; лед. CH_3COOH). Обработкой **XI** Na в жидком NH_3 (аналогично **X**), затем экстракцией 3 раза по 5 *мл* спирта и переосаждением спиртом из водн. р-ра получают **I**, выход 63%, $[\alpha]^{25}D$ −20,6° (*c* 1,95; 2. н. HCl). Приведены значения R_f для полученных пептидов. С. Аваева

21631. **О флаваноидах и новом веществе ряда катехина в ядре древесины *Gleditsia japonica* Miquel. Мицуно, Йосидзаки** (サイカチ心材のフラボノイド及び一新カテキンについて. 三ッ野間 治, 吉崎正雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 5, 557 (японск.)

Из ядра древесины *Gleditsia japonica* Miquel выделены флаваноиды: фисетин, фустин и новое в-во ряда катехина — 3,7, 3′,4′-тетрагидрофлаван, т. пл. 124—125°, $[\alpha]^{12}D$ +33,6° (ацетон-вода, 1 : 1). Л. Яновская

21632. **Природные производные фурана. Часть I. Синтез периллакетона. Мацуура** (Natural furan derivatives. Part I. The synthesis of perillaketone. Matsuura Teruo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, №4, 430—431 (англ.)

Взаимодействием хлорангидрида фуранкарбоновой-3 к-ты с Cd (*изо*-$C_5H_{11})_2$ синтезирован β-фурилизоамилкетон (I), т. кип. 72—73°/3 *мм*, $n^{17}D$ 1,4741, d_4^{24} 0,9924; оксим, т. пл. 65—66° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 149—150°. **I** идентичен с природным периллакетоном. Приведены данные ИК-спектра **I**. Д. Чернышева

21633. **Аутоокисление полифенолов. Часть III. Аутоокисление в нейтральном водном растворе флаванов, близких к катехину. Хатуэй, Сикинс** (Autoxidation of polyphenols. Part III. Autoxidation in neutral aqueous solution of flavans related to catechin. Hathway D. E., Seakins J. W. T.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1562—1566 (англ.)

Изучено образование полимеров и H_2O_2 во время аутоокисления катехина (I) и ряда оксифлаванов измерением адсорбции O_2, элементарными анализами, спектрами поглощения и цветными р-циями диализированных полимеров. **I** и 5,7,3′,4′-тетраоксифлаваны (**II**) полимеризуются через хиноны, и полимеры содержат остаток флороглюцина; окислительное сочетание 5,7-ди-O-метилкатехина (**III**) и 3′,4′-диоксифлавана (**IV**) сходно с такой-же р-цией пирокатехина (**V**). При наличии свободных OH-групп в положении 3′ и 4′ наблюдается накопление H_2O_2, что связано с образованием хинона. 5,7-диоксифлаван (**VI**) и 5,7-диокси-3′,4′-диметоксифлаван (**VII**) не имеют смежных OH-групп и могут быть регенерированы через несколько дней. Полимеры гидратированы (1,7—3,3 моля воды на 1 моль исходного в-ва), что подтверждается наличием в ИК-спектре полосы при 1627—1635 $см^{-1}$ после длительной сушки полимера в вакууме при 70°. В отличие от соответствующих мономеров, полимеры **I** и **II** не реагируют с ванилином, полимер **III** дает положительную р-цию. Для исследования синтезирован ряд в-в. **VI**, т. пл. 196°. При частичном метилировании (+)-I, действием $(CH_3)_2SO_4$ и 2,5 н. NaOH, в присутствии $NaBO_2$, образуется (+)-**III**, т. пл. 218—219° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ −1,0° (*c* 1,1; ацетон). Применение эфира вместо $C_6H_5NO_2$ при синтезе 5,7-диокси-3′,4′-диметоксифлаванона (**VIII**) повышает выход до 25%, т. пл. 202°; при восстановлении **VIII** по Клемменсену образуется **VII**, т. пл. 260° (из ксилола). Аналогично **VIII** получают эриодиктиол (**IX**), выход 20%, т. пл. 267°. Восстановление **IX** приводит к **II** $C_{15}H_{14}O_5 \cdot H_2O$, т. пл. 185° (из воды). При конденсации спирт. р-ра 3,4-диоксиацетофенона с *o*-OHC_6H_4CHO в 40%-ном р-ре KOH (1 неделя, в среде N_2) образуется 3,4,2-триоксихалкон (**X**), т. пл. 189° (из водн. сп.). Гидрирование спирт. р-ра **X**, в присутствии PtO_2 (20°, 1 *ат*) до насыщения с последующим бензоилированием дает 3,4,2′-трибензоилокси-α,β-дигидрохалкон, т. пл. 113° (из сп.); из него восстановлением $LiAlH_4$ получен **IV**, т. пл. 132° (из петр. эф.). 3′4′-диметоксифлаван, т. пл. 99—100°, образуется при р-ции CH_2N_2 с **IV** в эфире или при восстановлении $LiAlH_4$ 2′-бензоилокси-α,β-дигидро-3,4-диметоксихалкона. Приведены кривые УФ-спектров полимеров **I**, **II**, **III**, **IV** и **V**. Часть II см. РЖХим, 1956, 39444. А. Лютенберг

21634. **Исследования биологического расщепления. III. Синтез некоторых имидов глутаровой кислоты. Гофман, Кебрле, Шмид** (Biologische Abbauversuche III. Über die Synthese einiger Glutarsäureimide. Hoffmann K., Kebrle J., Schmid H. J.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 387—394 (нем.; рез. англ.)

Дана предположительная схема образования в организме α-фенилглутаримида из нового снотворного в-ва «доридена» — α-фенил-α-этилглутаримида (**I**). Синтезированы предусмотренные схемой промежуточные продукты расщепления **I**: α-фенил-α-винилглутаримид (**II**) и α-фенил-α-(1′-оксиэтил)-глутаримид (**III**). Получить α-фенил-α-(2-оксиэтил)-глутаримид не удалось. К р-ру 71,5 *г* нитрила α-фенилкротоновой к-ты 31,8 *г* нитрила акриловой к-ты и 55 *мг* гидрохинона в 245 *мл* *трет*-бутанола + 7,5 *мл* воды добавляют р-р 4 *мл* «тритона B» в 25 *мл* *трет*-бутанола (0—5°, 1,5 часа, затем 10°, 1 час), получают динитрил α-фенил-α-винилглутаровой к-ты (**IV**), выход 29,9 *г*, т. кип. 132—135°/0,15 *мм*. При нагревании 1,96 *г* **IV** в 4,6 *мл* лед. CH_3COOH с 1,64 *г* 78%-ной H_2SO_4 (125—130°, 1 час) образуется **II**, выход колич., т. пл. 98—99° (из *изо*-C_3H_7OH), т. кип. 120—125°/0,03 *мм*. При гидрировании **II** с Pt образуется **I**. Окислением **II** посредством C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ (10 дней, ~20°, в темноте) получен α-фенил-α-оксидоэтилглутаримид (**V**), т. пл. 144—146° (из *изо*-C_3H_7OH). Гидрированием с Pd/C в CH_3OH **V** превращают в **III**, т. пл. 144—146° (из этилацетата + пентан). При кипячении 125 *мг* **V** с 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 (3 часа) образуется α-фенил-α-(β-карбоксиэтил)-β-оксибутиролактон (**VI**), выход 120 *мг*, т. пл. 145—146° (из этилацетата + пентан), с **III** дает депрессию т-ры плавления. Из $C_6H_5CH_2Cl$ и $NaNH_2$ в диоксане с последующим добавлением NaJ и $CH_3COOCH_2CH_2Cl$ получен α-(β-ацетоксиэтил)-бензилцианид (**VII**), т. кип. 105—110°/0,02 *мм*. При обработке 10,2 *г* **VII** «тритоном B» и метиловым эфиром акриловой к-ты в диоксане (60—70°) образуется метиловый эфир γ-фенил-γ-циан-ε-ацетоксикапроновой к-ты (**VIII**), выход 10,2 *г*, т. кип. 128—130°/0,03 *мм*. Из 4,3 *г* метойодида α-фенил-α-диэтиламиноэтилглутаримида (Tagmann и др., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1235) действием Ag_2O (из 2 *г* $AgNO_3$) с последующим нагреванием четвертичного основания (3 часа, 160—180°/0,01 *мм*) получен α-фенил-α-(β-карбаминоэтил)-бутиролактон (**IX**), выход 2 *г*. При кипячении 5,06 *г* **VIII** с 5 *г* 85%-ной H_2SO_4 в 25 *мл* лед. CH_3COOH (3 часа) образуется α-фенил-α-(β-карбоксиэтил)-бутиролактон (**X**) $C_{13}H_{14}O_4$, выход 3,5 *г*, т. пл. 95,0—96,6° (из бзл. + гексан). Приведены данные УФ-спектра **IV** и ИК-спектров **II**, **III** и с **VI** по **X**. Т-ры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХимБх, 1957, 25063. В. Некрасов

21635. **Структура наиболее важного глицерида масла какао и главного олеодинасыщенного глицерида свиного сала. Чапман, Кроли, Дейвис** (The structure of the major component glyceride of cocoa

butter, and of the major oleodisaturated glyceride of lard. Chapman D., Crossley A., Davies A. C.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1502—1509 (англ.)

Масло какао (МК) кристаллизуют из ацетона при 0°, эту операцию повторяют 2 раза с твердой фракцией (при 0 и 15°), получают фракцию (65,4% МК) с йодным числом (ИЧ) 31,5 (а); она содержит значительное кол-во олеодинасыщ. глицеридов; две жидкие фракции (ЖФ) с ИЧ 50,1 составляют 26,9% МК. Аналогично получают концентрат (0°, из ацетона) динасыщ. глицеридов свиного сала (ИЧ 67); твердую фракцию кристаллизуют 2 раза из ацетона при 22,5 и 23°. Последние 2 ЖФ кристаллизуют при 0°, получают фракцию (б) с ИЧ 35 (19% исходного сала), содержащую много олеодинасыщ. глицеридов. Синтезированы: 2-олеодистеарин (I), 2-олеодипальмитин (II), 2-олеопальмитостеарин (III), 2-пальмитоолеостеарин (IV) и 2-стеароолеопальмитин (V). Действием $SOCl_2$ на очищ. пробы олеиновой, пальмитиновой и стеариновой к-т приготовлены хлорангидриды этих к-т; 1-моностеарин (VI) и 1-монопальмитин (VII), затем 1,3-дистеарин и 1,3-дипальмитин, которые превращены в I и II (Craig и др., J. Amer. Oil Chem. Soc., 1952, 29, 169), т. пл. 42,5, 35,5°, ИЧ 28,5, 30,2, число омыления 189,8, 202,8. Аналогично получают 1-пальмито-3-стеарин из VII и стеароилхлорида; 1-олео-3-стеарин и 1-олео-3-пальмитин из VI и VII с 1 молем олеоилхлорида (т-ра р-ции до 30°), т. пл. 71,5, 49, 44°. Их превращают в III, IV и V, т. пл. 37,5—38, 40,5—41, 41—41,5°; ИЧ 29,2, 29,4, 29,3. Приготовлены искусств. смеси, сходные по составу глицеридов с МК A (55% III, 21%, I, 4% II, 20% ЖФ; B (21% I, 4% II, 55% IV, 20% ЖФ); C (21% I, 4% II, 55% V, 20% ЖФ); Д (69% III, 26% I, 5% II); E (26% I, 5% II, 60% IV). Приведены кривые охлаждения: МК, а, смеси A, б, III, IV, V и смесей III, IV, V с МК (1 : 1). Сняты спектры дифракции лучей Рентгена: МК, а, смесей A, B, C, Д, E, III, IV, V и б. Приведены кривые ИК-спектров полиморфных форм МК, A, B, III, IV и фракции сала. На основании этих исследований главным глицеридом МК является III; главным динасыщ. глицеридом сала — IV. А. Лютенберг

21636. **Изучение α-липоевой кислоты и родственных соединений. IV. Об ацетилировании этилового эфира DL-дигидро-α-липоевой кислоты. Накано. V. Активность DL-диметилдигидро-α-липоевой к-ты при окислении эфиров $CH_3COCOOH$. Накано, Нагасаки** (α-Lipoic Acid 及びその類縁化合物の研究. 第4報. Ethyl DL-Dihydro-α-lipoate のアセチル化反應について. 中野勇. 第 5 報. DL-Dimethyldihydro-α-lipoic Acidの焦性葡萄酸酸化能について. 中野勇, 長崎泉吉), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 10, 1207—1209; № 12, 1443—1444 (японск.; рез. англ.)

IV. Ацетилирование 5,9 *г* этилового эфира дигидро-α-липоевой к-ты посредством 2,6 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 2 *г* пиридина (12 час. охлаждение, 28 час., 10—15°) привело к этиловому эфиру DL-S^8-ацетилдигидро-α-липоевой к-ты (I), выход 40%, т. кип. 141—145°/0,3 *мм*, $n^{30}D$ 1,4955, и небольшому кол-ву (0,5 *г*) этилового эфира DL-S^6, S^8-диацетилдигидро-α-липоевой к-ты (II). Строение I подтверждено метилированием посредством эфирного р-ра CH_2N_2 (0°; 3 дня) с образованием этилового эфира DL-S^6-метил-S^8-ацетилдигидро-α-липоевой к-ты (III), выход 89%, т. кип. 153°/0,5 *мм*, $n^{30}D$ 1,4940; III деацетилирован посредством $NaBH_4$ в CH_3OH (охлаждение 1 час 20 мин., ~20°, 30 мин.; 50°, 30 мин.) до этилового эфира DL-S^6-метилдигидро-α-липоевой к-ты (IV), выход 84%, т. кип. 135,5°/0,3 *мм*, $n^{30}D$ 1,4951. Бензилирование IV посредством $C_6H_5CH_2Cl$ (абс. сп., C_2H_5ONa, кипячение 2 часа) дало этиловый эфир DL-S^8-бензил-S^6-метилдигидро-α-липоевой к-ты (V), выход 49%, т. кип. 194—195°/0,1 *мм*. Омыление V спирт. KOH (~20°, ~12 час.) дало свободную к-ту, бензгидриламиновая соль, т. пл. 74—75,5° (из изопропилового эф.), идентична ранее описанной (сообщение II, РЖХим, 1957, 77229). Аналогичной серией р-ций II превращен в DL-S^6, S^8-дибензилдигидро-α-липоевую к-ту, т. пл. 67—69° (из бал.-петр. эф.), что подтвердило строение II. Л. Яновская

V. Проведен манометрич. анализ по способу проф. Гунзалус с *Streptococcus faecalis* (штамм 10CL). Установлено, что способность DL-диметилдигидро-α-липоевой к-ты окислять $CH_3COCOOH$ значительно слабее, чем у DL-α-липоевой к-ты. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 77229. Г. Челпанова

21637. **Липиды. Часть V. Полный синтез ксименииновой кислоты, гоморицинстеароловой кислоты и двух жирных оксикислот с алленовыми боковыми цепями. Кромби, Джэклин** (Lipids. Part V. Total synthesis of ximenynic acid, homoricinstearolic acid, and two fatty hydroxy-acids with allenic side-branches. Crombie L., Jacklin, A. G.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1622—1631 (англ.)

Ксимениновая или *транс*-октадецен-11-ин-9-овая-1 к-та (I) синтезирована из децен-3-ина-1 (II) и 1-хлор-7-йодгептана (III) через нитрил. Приготовлены метиловый (IV) и этиловый эфиры 11-бромундецин-9-овой-1 к-ты (V) и метиловый эфир 12-бромдодецин-10-овой-1 к-ты (VI). При р-ции Реформатского VI образует смесь 11-окси-10-винилиденгептадекановой к-ты (VII) и 13-оксинонадецин-10-овой-1 или гоморицинстеароловой к-ты (VIII). Аналогично синтезируют 10-окси-9-винилиденгексадекановую к-ту (IX). К р-ру 8,4 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 4 *мл* пиридина (0°) добавляют 6,2 *г* децин-1-ола-4, содержащего аллен, через 12 час. добавляют воду и извлекают эфиром; полученный неочищ. *п*-толуолсульфонат (X) обрабатывают р-ром *н*-C_4H_9ONa (из 1 *г* Na и 45 *мл* бутанола), выход II 49%, т. кип. 65°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500. Из 7,7 *г* Na в 500 *мл* жидкого NH_3 получают $NaNH_2$ (XI), добавляют 52 *г* X, получают II, выход 79%. Из 3,32 *г* II, 6,5 *г* 1-хлор-6-йодгексана и XI (из 0,62 *г* Na) образуется 16-хлоргексадецен-9-ин-7 (XII), выход 1,66 *г*, т. кип. 108—113°, $n^{20}D$ 1,4809. Превращение XII в йодид и его р-ция с Na-малоновым эфиром не дали ениновой к-ты. К реакционной смеси XI (из 0,848 *г* Na) и р-ра 4,45 *г* II в абс. эфире (перемешивание, 3,5 часа) добавляют 8,7 *г* III, перемешивают 15 час., получают 17-хлоргептадецен-7-ин-9 (XIII), выход 65%, т. кип. 100—104°/10^{-4} *мм*, $n^{25}D$ 1,4790. 2,5 *г* XIII, 1 *г* NaJ, 1 *г* NaCN в 12 *мл* 80%-ного спирта кипятят 40 час. (в среде N_2), добавляют 5 *г* KOH в 12 *мл* воды и нагревают (29 час.) до прекращения выделения NH_3. Кислый продукт р-ции растворяют в 50 *мл* горячего CH_3OH, содержащего 15 *г* мочевины; после разложения кристаллич. соединения (0°) разб. HCl получают I, т. пл. 39—40° (из петр. эф.). Получение III: к 4,2′-тетрагидропиранилоксипентину-1 добавляют XI, затем избыток $(CH_2)_2O$ в эфире, получают 7,2′-тетрагидропиранилоксигептин-3-ол-1 (XIV), выход 50—61%, т. кип. 143—158°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4798—1,4805. При кипячении (2 часа) 271 *г* неочищ. XIV в 1,8 *л* CH_3OH с 3 *г* *п*-$CH_3C_6SO_4SO_3H$, добавлении 1 *г* KOH и гидрировании упаренного до 500 *мл* р-ра над скелетным Ni (20°—30, 130 *ат*) образуется гептандиол-1,7 (XV), выход 91—100%. XV превращают через 1,7-дихлоргептан (выход 69%, т. кип. 106—110°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4591) в III, выход 40%, т. кип. 82—84°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,5136. Ундецин-10-овая-1 к-та (XVI), выход 79%. (Синтезы органич. препаратов. М. Изд-во ин. лит. 1953, 494); ее метиловый эфир, выход 92%, т. кип. 78°/0,04 *мм*, $n^{21}D$ 1,4452. 97 *г* XVI нейтрализуют 500 *мл* водн. р-ра NaOH добавляют Cu_2O (из 70 *г* CuCl), 500 *мл* 40%-ного р-ра

HCHO и 4 *г* $CaCO_3$, нагревают 40 час. (~100°, в среде N_2), подкисляют 2 н. HCl, продукт р-ции кипятят с 200 *мл* CH_3OH + 300 *мл* C_6H_6 + 40 *мл* H_2SO_4 (10 час., в среде N_2), получают метиловый эфир 12-оксидодецин-10-овой к-ты (**XVII**), выход 33%, т. кип. 131—136°/0,03 *мм* и 162—172°/0,3 *мм*, т. пл. 20°, $n^{21}D$ 1,4656; 1-нафтилуретан, т. пл. 63—63,5° (из петр. эф.). Омылением **XVII** получена 12-окси-10-додецин-10-овая к-та, т. пл. 73° (из ацетона-петр. эф., 1 : 1); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 63,5° (из сп.). При р-ции 7,29 *г* **XVII** в 12 *мл* абс. эфира и 0,5 *мл* пиридина с 3,22 *г* PBr_3 (0°, 1 час, 20°, 30 мин.) образуется **VI**, выход 61%, т. кип. 136°/10^{-3} *мм*; $n^{23}D$ 1,4860. Взаимодействием 1,2 *г* активированного Zn со смесью 5,01 *г* **VI**, 2,31 *г* гептальдегида (**XVIII**) и 20 *мл* тетрагидрофурана + + 50 *мг* $HgCl_2$ (кипячение 45 мин.) с последующим омылением получают смесь к-т; из нее осаждением клатратного соединения с мочевиной в CH_3OH выделяют **VIII** (30,5%), т. пл. 52—53°, в р-ре **VII** (69,5%), т. пл. 61° (обе из петр. эф.). При озонировании **VII** в смеси этилацетата и лед. CH_3COOH образуется 11-окси-10-оксогептадекановая к-та (**XIX**), т. пл. 68,5°, и выделяется 1 моль HCOH. Из 57,2 *г* децин-9-овой-1 к-ты (**XX**) и HCHO (как при синтезе **XX**) получают метиловый эфир 11-оксиундецин-9-овой-1 к-ты (**XXI**), выход 11 *г*, т. кип. 123—124°/0,002 *мм*, $n^{23}D$ 1,4646. Аналогично из этилового эфира **XX** образуется этиловый эфир 11-оксиундецин-9-овой к-ты, т. кип. 130—131°/10^{-4} *мм*, $n^{21}D$ 1,4654. Из **XXI** аналогично **VI** получают **IV**, выход 65%, т. кип. 132—133°/2 × 10^{-4} *мм*, $n^{21}D$ 1,4910. **V**. т. кип. 117—121°/0,03 *мм*, $n^{18}D$ 1,4830. Из 3,63 *г* **V**, 1,7 *г* **XVIII** и 1,1 *г* активированного Zn, аналогично синтезу **VIII** (с 3 каплями $HC{\equiv}CCH_2Br$, 15 час., 100°), получают **IX**, т. пл. 52—52,5° (из петр. эф.). Приведены данные УФ-спектров: **I, II, XII, XIII**, ИК-спектров: **I, VI, VII, IX, XIII, XVII, XIX, XXI**, и метилового эфира **XX**. Часть IV см. РЖХим, 1957, 63672.

А. Лютенберг

21638. **Липиды. Часть VI. Полный синтез α- и β-элеостеариновых и пуниковой или трихозановой кислот. Кромби, Джэклин** (Lipids. Part VI. Total synthesis of α- and β-eloeostearic and punicic (Trichosanic) acid. Crombie L., Jacklin A. C.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1632—1646 (англ.)

Изучена стереохимия природных октадекатриен-9,11,13-овых-1 к-т. Показано, что α-элеостеариновая к-та (α-I) является соответственно *цис-транс-транс-*; β-I полностью *транс-*, а пуниковая к-та (II)-*цис-транс-цис*-изомером. II идентична с трихозановой к-той. 1,1-диэтоксигептин-2 гидрируют над 3%-ным $Pd/BaSO_4$ в этилацетате, выделяют 1,1-диэтокси-*цис*-гептен-2, выход 75%, т. кип. 86°/10 *мм*, $n^{19}D$ 1,4261, который при кипячении (45 мин.) с разб. H_2SO_4 дает гептен-*транс*-2-аль (**III**), выход 86%, т. кип. 70—73°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480. Р-цией **III** с Zn и $HC{\equiv}CCH_2Br$ (**IV**) в тетрагидрофуране получен децен-5-ин-1-ол-4 (**V**), выход 42%, т. кип. 72—75°/0,02 *мм*, $n^{22}D$ 1,4642—4666; тетрагидропираниловый эфир (ТГПЭ), т. кип. 92—96°/0,04 *мм*, $n^{22}D$ 1,4682. При действии на **V** *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**VI**) и пиридина (0°), затем (~15 час., 20°) с последующей обработкой продукта р-ции Na-бутилатом образуется декадиен-3,5-ин-1 (**VII**), выход 30—36%, т. кип. 72—74°/12 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,5022. При применении (вместо **VI**) PCl_3 (+KOH) или $POCl_3$ выход **VII** соответственно 31 и 23%. Обработкой **VII** в эфире $NaNH_2$ в жидком NH_3 (5 час.) и затем 1-хлор-7-йодгептаном (**VIII**) (15 час.) получен 17-хлоргептадекадиен-5,7-ин-9 (**IX**), выход 51%, т. кип. 132—135°/0,05 *мм*, $n^{31}D$ 1,5112. При кипячении 217 *мг* **IX** с 135 *мг* NaJ, 95 *мг* NaCN в 3 *мл* спирта + 0,5 *мл* воды (41 час, в среде N_2) образуется 17-цианогептадекадиен-5,7-ин-9 (**X**), выход 107 *мг*, т. кип. 148—152°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5058. Омылением **X** (KOH) получена октадекадиен-*транс*-11-*транс*-13-ин-9-овая-1 к-та (**XI**), выход 20% (очищена через комплекс с мочевиной), т-ра плавления к-ты 45—46° (из пентана); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 62—63° (из сп.). Гидрирование 106 *мг* **XI** в 5 *мл* этилпропионата с 115 *мг* катализатора Линдлара и 33,6 *мг* хинолина (24°/719 *мм*) до поглощения 9,40 *мл* H_2 дает α-I, выход 21 *мг*, действием J_2 превращена в β-I. Взаимодействием гептин-2-аля-1 с **IV** и Zn (как для **V**) получен декадиин-1,5-ол-4 (**XII**), выход 45%, т. кип. 79—82°/1 *мм*, $n^{19}D$ 1,4729—4749; ТГПЭ, выход 89%, т. кип. 90°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,4756. К продукту р-ции 8,06 *г* **XII** в 15 *мл* эфира + 1 *мл* пиридина с 4,2 *мл* PBr_3 (0°, 1 час) добавляют 2 н. H_2SO_4, выделяют бромид, его кипятят (15 мин., в среде N_2) с 10 *г* KOH в 50 *мл* спирта, получают децен-3-диин-1,5 (**XIII**), выход 35%, т. кип. 64—65°/5 *мм*, $n^{22}D$ 1,5080—1,5097. Действием $NaNH_2$ и **VIII** (как для **IX**) **XIII** превращен в 17-хлоргептадецен-7-диин-5,9 (**XIV**), выход 54%, т. кип. 134—138°/10^{-4} *мм*, $n^{22}D$ 1,5140—1,5159, который (как **IX**) переведен в октадецен-*транс*-11-диин-9,13-овую-1 к-ту (**XV**), выход 40%, т. пл. 76° (из петр. эф.). Гидрированием **XV** (как **XI**) получена **II**, выход 70%. Из *н*-C_4H_9CHO и **IV** (как из **III**) образуется октин-1-ол-4 (**XVI**), выход 42%, т. кип. 77—85°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4462—1,4485, который действием *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в пиридине и затем $NaNH_2$ превращен в октен-3-ин-1 (**XVII**), выход 55%, т. кип. 126—128°, $n^{22}D$ 1,4431. Действием на **XVI** $SOCl_2$ получен 4-хлороктин-1, выход 58%, т. кип. 90—105°/40 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500—1,4510. Смесь 8,4 *г* **XVII** и 13 *г* децин-9-овой-1 к-ты в CH_3OH с р-ром 33 *г* CuCl и 100 *г* NH_4Cl в 250 *мл* 0,08 н. HCl встряхивают 80 мин. в среде O_2, кислотный продукт р-ции действием CH_2N_2 превращают в метиловый эфир октадецен-*транс*-13-диин-9,11-овой-1 к-ты (**XVIII**), выход 24%, т. кип. 137—141°/0,001 *мм*, $n^{19}D$ 1,5129, при гидролизе спирт. р-ром KOH образует маслянистое в-во, не дающее комплекса с мочевиной. Гидрированием **XVIII** (как **XI**) с последующим омылением получена очень нестойкая октадекатриен-*цис*-9, *цис*-11, *транс*-13-овая-1 к-та (**XIX**), т. пл. 35—38° (из пентана, при — 70°). Смесь этиловых эфиров 11-бромундецен-9-овой-1 и 9-бромундецен-10-овой к-т обработана 4,2 *г* трифенилфосфината в C_6H_6 (48 час.); образующаяся соль фосфония при действии C_2H_5ONa и затем *н*-$C_6H_{13}CHO$ дает этиловый эфир октадекадиен-9,11-овой-1 к-ты (**XX**), выход 19%, т. кип. 118—120°/5 × 10^{-4} *мм*, $n^{21}D$ 1,4772, который омылением превращен в октадекадиен-*транс*-9, *транс*-11-овую-1 к-ту (**XXI**), т. пл. 53,5° (из петр. эф.). Приведены кривые и данные ИК-спектров α-I, β-I, II, XIX, данные ИК-спектров **V, VII, X, XI, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XX, XXI**, элаидиновой и ксимениновой к-т и данные УФ-спектров α-I, β-I, II, III, VII, X, XIX, XX, XXI, децен-3-ина-1, додекадиен-3,5-ина-1, 17-хлороктадекадиен-5,7-ина-9, гептен-5-диина-1,3 и децен-2-диин-4,6-ола-1.

А. Лютенберг

21639. **Получение триоксистеарина. Пигулевский Г. В., Сапрохина А. Е.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1104—1105

При окислении 300 *г* масла *Euphorbia lathiris* действием избытка CH_3CO_3H в эфире (4 дня) получают триглицерид окиси олеиновой к-ты (I), $C_{57}H_{104}O_9$, выход 130 *г*, т. пл. 57—58° (из сп. и петр. эф.). При гидрировании 8 *г* I в CH_3COOH с Pd-чернью (60°, 3 часа) образуется триоксистеарин, выход 4,76 *г*, т. пл. 65—65,5° (из сп.).

А. Лютенберг

21640. **Хромоген III реакции Моргана — Эльсона. Кун, Крюгер** (Das Chromogen III der Morgan — Elson Reaktion. Kuhn Richard, Krüger Gerd), Chem. Ber., 1957, 90, № 2, 264—277 (нем.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1957,

37740) из N-ацетил-D-глюкозамина (I) или N-ацетил-D-галактозамина (II) получен D-(+)-5-диоксиэтилацетаминофуран (D-хромоген III) (III). N-ацетил-L-глюкозамин и I (1 : 1) в этих условиях дают рацемат DL-хромогена II (IV). Строение III доказано синтезом IV, исходя из урандикарбоновой-3,5 к-ты (V). Гидрированием III с последующим деацетилированием и метилированием получен тетрафенилборат 5-диоксиэтилтетрагидрофурил-3-триметиламмония (VI). Приведены УФ- и ИК-спектры III и IV. Кипятят 48 час. 50 г I в 2 л C_5H_5N, отгоняют 1,5 л C_5H_5N, затем упаривают в вакууме, остаток растворяют при нагревании в 200 мл C_4H_9OH, фильтруют и хроматографированием на Al_2O_3 получают III, выход 40%, т. пл. 115—117° (из сп.), $[\alpha]^{20} D +12,1°\pm1$ (с 1,32, вода), $[\alpha]^{20} D +15,7°$ (с 5,0, абс. сп.), O,O-диацетат, т. пл. 62—64° (из эф.-петр. эф.). Аналогично из 430 мг II в 25 мл C_5H_5N (40 час.) получают III, выход 23%. К р-ру 3 г хлоргидрат (ХГ) D-глюкозамина и 3 г ХГ L-глюкозамина в 100 мл CH_3OH с 640 мг Na добавляют 10 мл $(CH_3CO)_2O$, через 0,5 часа упаривают в вакууме досуха, остаток кипятят 48 час. в 250 мл C_5H_5N, обрабатывают, как указано выше, и получают IV, выход 2,5%. Размешивают р-р 9,2 г V в 100 мл абс. CH_3OH с эфир. р-ром CH_2N_2 (из 45 г нитрозометилмочевины (VII)) (т-ра <10°), упаривают досуха и получают диметиловый эфир V (VIII), выход 83%, т. пл. 104—107° (из CH_3OH). К теплому р-ру 27,1 г VIII в 90 мл абс. CH_3OH прибавляют 8,232 г КОН в 90 мл абс. CH_3OH, кипятят 1 час, по охлаждении до 0° К-соль отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха, растворяют К-соль в 200 мл воды и добавлением 3 н. HCl (0°) выделяют 3-карбметоксифуранкарбоновую-5 к-ту (IX), выход 99%, т. пл. 126—130° (из воды); хлорангидрид (ХА), т. пл. 83° (из CCl_4). К р-ру CH_2N_2 (из 40 г XII) в 400 мл эфира прибавляют по каплям (т-ра <10°) р-р 11,1 г ХА IX в 100 мл эфира, через ~1 час, упаривают в вакууме до начала кристаллизации и по охлаждении (—20°) получают 3-карбметоксифурил-5-диазокетон (X), выход 82,5°, т. пл. 105—109° (разл.; из эф.). В 75 мл CH_3COOH при 60—70° вносят порциями 16,5 г X, р-р кипятят 10 мин., добавляют 1 г CH_3COOK, кипятят 1 час, разбавляют двойным объемом воды и по охлаждении получают 3-карбметоксифурил-5-ацетоксиметилкетон (XI), выход 52,5%, т. пл. 123—126° (из CH_3OH). К р-ру 1 г XI в 100 мл CH_3OH за 10 мин. прибавляют порциями 65 мг $NaBH_4$ в 10 мл воды, через 0,5 часа добавляют 2 н. CH_3COOH (pH 6), упаривают в вакууме р-ритель, остаток кипятят 4 часа в 50 мл CH_3OH с 1 г КОН и хроматографированием р-ра К-соли получают DL-5-диоксиэтилфуранкарбоновую-3 к-ту (XII), выход 50%, т. пл. 144° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.). Смешивают 1 г XII с 10 мл $(CH_3CO)_2O$ и 4 мл C_5H_5N, через ~16 час. (~20°) р-р выливают в 50 мл воды, через 0,5 часа добавляют 25 мл 2 н. H_2SO_4, экстрагируют $CHCl_3$ и получают диацетат XII (XIII), выход 985 мг, т. пл. 91—93° (из хлф.-петр. эф.). Кипятят 3 часа 1,95 г XIII в 10 мл абс. C_6H_6 с 20 мл $SOCl_2$ и перегонкой в вакууме (90—110°/10^{-2}—10^{-3} мм) получают ХА XIII, выход 85%. Смешивают при 0° 1,79 г ХА XIII в 20 мл ацетона с 0,47 г HN_3 в 12 мл воды, дают стоять 2 часа при 20°, добавляют 40 мл воды, упаривают наполовину в вакууме (т-ра 40°), экстрагируют эфиром, эфир отгоняют в вакууме (т-ра 20°) и получают азид XIII, выход 96%. Р-р 1,7 г азида XIII быстро нагревают до 50—60°, затем 0,5 часа до 95°, оставляют при этой т-ре на 1 час, разбавляют 30 мл смеси $(CH_3CO)_2O$ — CH_3COOH (1 : 1), нагревают 1,5 часа при 95—100°, отгоняют в вакууме р-ритель, остаток растворяют в 10 мл $CHCl_3$, разбавляют равным объемом C_6H_6 и хроматографированием на Al_2O_3 получают DL-5-диацетоксиэтил-3-ацетаминофуран (XIV), выход 21%, т. пл. 107—110° (из бзл.). Не выделяя XIV, массу после ацетилирования растворяют в 50 мл CH_3OH, разбавляют 1 мл 1 н. CH_3ONa, кипятят 10 мин., добавляют 1 мл 2 н. CH_3COOH и отгоняют в вакууме р-ритель. Остаток растворяют в 2 мл CH_3OH и 8 мл C_4H_9OH и хроматографированием на Al_2O_3 получают IV, выход 74,4 мг, т. пл. 114—115°. Гидрируют р-р 5 г III в 100 мл спирта над 1 г Pt (из PtO_2), фильтрат упаривают в вакууме, остаток кипятят 1 час с 50 мл конц. HCl и 50 мл воды, упаривают в вакууме, экстрагируют 100 мл воды, вновь упаривают в вакууме и остаток растворяют в CH_3OH. Кипятят 1,5 часа 7,5 мл этого р-ра с 3 г Na_2CO_3 и 25 г CH_3J, добавляют еще такие же порции в-в, вновь кипятят 1,5 часа, разбавляют CH_3OH, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, остаток экстрагируют 50 мл воды, водн. р-р смешивают с 2,5 г $NaB(C_6H_5)_4$ в 75 мл воды и по охлаждении получают VI, выход 75%, т. пл. 174—176° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{23} D -2,0°\pm0,06$ (с 1,5; ацетон), ХГ, $[\alpha]^{22} D -5°$ (с 4; вода). Р. Журин

21641. 2-Ацилпроизводные циклических 1,3-дионов. Часть IV. Структура дегидролептоспермона. Чжань, Хассалл (2-acyl derivatives of cyclic 1 : 3-diones. Part IV. The structure of dehydroleptospermone. Chan W. R., Hassall C. H.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4983—4985 (англ.)

Дегидролептоспермон $C_{15}H_{20}O_4$ (I), т. пл. 125—130° (из петр. эф.), является 3,3,5,5-тетраметил-8-изопропил-7-оксабицикло-(4,3,0)-нонен-1(6)-трионом-2,4,9 и образуется из продукта бромирования лептоспермона при нагревании (4 часа, 130—140°) или при кипячении его с γ-коллидином (1,5 часа) или с CH_3COOK в CH_3OH (2 часа). Енолацетат I, т. пл. 94—95° (из петр. эф.). 6-ацетил-2,2,4,4-тетраметилциклогексантрион-1,3,5 (II) (ср. РЖХим, 1956, 75074), т. пл. 35,5—36°; пиперонилиденовое производное, т. пл. 153—154° (из CH_3OH). Бромированием 615 мг II в $CHCl_3$ (аналогично получению I) с последующим кипячением продукта р-ции с CH_3COOK в CH_3OH (1 час) получен 3,3,5,5-тетраметил-7-оксабицикло-(4,3,0)-нонен-1(6)-трион-2,4,9 (III), выход 166 мг, т. пл. 173—175° (из CH_3OH). Енолацетат III, т. пл. 100—101° (из петр. эф.). Приведены данные УФ- и ИК-спектров I, III и их ацетатов и УФ-спектра II. Часть III см. РЖХим, 1957, 73736. Г. Сегаль

21642. Вещества, входящие в состав *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. VIII. Синтез элеутеринола. Фрей, Шмид (Inhaltsstoffe aus *Eleutherine bulbosa* (Mill.) Urb. VIII. Synthese des Eleutherinols. Frei Hermann, Schmid Hans), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1—3, 169—177 (нем.)

Синтезом элеутеринола (I) подтверждено его строение, предложенное ранее (РЖХим, 1955, 16487). Из 80 г диметилбензамида и C_2H_5MgBr (из 75 г Mg) в присутствии 22,5 г $HgCl_2$ (в эф., кипячение, 68 час., атмосфера N_2) получен 3,5-диметоксипропиофенон (II), выход 88%, т. кип. 98—100/0,08 мм; семикарбазон (СК), т. пл. 132—133°. Без $HgCl_2$ р-ция не идет, в анизоле образуется 3,5-диметоксибензонитрил. При бромировании II в $CHCl_3$ в присутствии р-ра HBr в лед. CH_3COOH с мешалкой из Cr-Ni-стали (кипячение, затем 0°) образуется α-бром-3,5-диметоксипропиофенон (III), выход 68%, т. пл. 48—49° (из сп.). При бромировании со стеклянной мешалкой или в диоксане образуется смесь, содержащая дибромид $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, т. пл. 128—134° (из эф.-петр. эф.). При бромировании II в эфире (0°) образуется трибромид $C_{11}H_{11}O_3Br_3$, т. пл. 135,5—137° (из эф.-петр. эф.). Из III и Na-производного этилового эфира малоновой к-ты в спирте + + бензол (кипячение, 24 часа) с обработкой продукта р-ции р-ром КОН в водн. CH_3OH (кипячение, 8 час.) и последующим декарбоксилированием (100—110°, 12 мм) получена β-(3,5-диметоксибензоил)-масляная к-та (IV), выход до 59%, т. пл. 105,5—106,5° (из эф.-петр. эф.); СК, т. пл. 160—161° (из водн. сп.). Гидри-

рованием с PdO в лед. CH_3COOH + 1% $HClO_4$ **IV** превращена в β-метил-γ-(3,5-диметоксифенил)-масляную к-ту (V), выход 98%, масло. При нагревании с полифосфорной к-той (165°, 20 мин.) **V** циклизуется с образованием 3-метил-6,8-диметокситетралона-1 (VI), выход 79%, т. пл. 89,5—90,5° (после возгонки в вакууме); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 228,5—229,5° (из этилацетата + водн. сп.). **VI** бромируют с CS_2 (35—55°, 7 час., освещение), продукт р-ции кипятят с $C_6H_5N(CH_3)_2$, получают 3-метил-6,8-диметоксинафтол-1 (VII), выход 53,4%, т. пл. 82—83,5° (из CH_3OH); ацетат, т. пл. 98,5—99,5° (из этилацетата + петр. эф.), т. кип. 120—140°/0,02 *мм*. При нагревании **VII** с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты (250—260°, 4,5 часа) образуются дегидрацетовая к-та и диметиловый эфир **I**, выход 37% (на вошедший в р-цию **VII**), который при нагревании со смесью (2 : 1) 48%-ной HBr (к-ты) + $(CH_3CO)_2O$ (150°, 6 час.) дает **I** выход 83%. Приведены кривые УФ-спектров диацетата **I**, 2,3-диметилнафто-1′,2′,5,6-пирона-4 и 2-метилнафто-1′,2′,6,5-пирона-4. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 4819. В. Некрасов

21643. **Синтез соединений, родственных мускаруфину. II. 3,6-диокси-2,5-бис-(2-карбоксифенил)-бензохинон.** Нильссон (Synthesis of compounds related to muscarufin. II. 3,6-dihydroxy-2,5-bis-(2-carboxyphenyl)-benzoquinone. Nilsson Martin), Acta chem. scand., 1956, 10, № 9, 1377—1380 (англ.)

Синтезирован 3,6-диокси-2,5-бис-(-2-карбоксифенил)-бензохинон (I), аналог мускаруфина и полипоровой к-ты. 3,6-дийод-2,5-диметоксибензохинон (II) получен с небольшим выходом из йоданила через диметилполуацеталь дийоддиметоксибензохинона. При восстановлении фенилгидразином и метилировании $(CH_3)_2SO_4$ **II** дает 3,6-дийод-1,2,4,5-тетраметоксибензол (III), т. пл. 136—137° (из CH_3OH). При нагревании 11 *г* **III**, 21 *г* o-$BrC_6H_4COOCH_3$ с 60 *г* Cu-бронзы (~270°) получен 2,3,5,6-тетраметокси-1,4-бис-(2-карбометоксифенил)-бензол (IV), т. пл. 122—129°. При действии HNO_3 (d 1,42) **IV** дает метиловый эфир **I** (V), т. пл. 178—180°. После омыления **V** щелочью получен **I**, т. пл. 370—375° (разл.). При восстановительном ацетилировании **I** образуется дилактон 3,6-диацетокси-2,5-диокси-1,4-бис-(2-карбоксифенил)-бензола, т. пл. ~340° (из $(CH_3CO)_2O$; разл.). Действием HBr (к-ты) на **IV** получен дилактон 3,6-диметокси-2,5-диокси-1,4-бис-(-2-карбоксифенил)-бензола, т. пл. ~316° (из CH_3COOH). При возгонке или длительном нагревании в вакууме (200°) **I** дает дилактон. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48159. Н. Соломоник

21644. **3-Карбоксиметил-4-(2′-карбоксиэтил)-пирролдикарбоновая-2,5 кислота при окислении уропорфирина.** Николаус, Николетти (Acido 4-acetico-3-propionico-2,5-pirroldicarbonico nell'ossidazione dell'uroporfirina. Nicolaus Rodolfo Alessandro, Nicoletti Rosario), Ricerca scient., 1957, 27, № 5, 1527—1530 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Подтверждено, что при окислении уропорфирина $KMnO_4$ образуется лишь 3-(карбоксиметил)-4-(2′карбоксиэтил)-пирролдикарбоновая-2,5 к-та (I), т. пл. 216—218° (разл.; из CH_3COOH); при хроматографировании на бумаге R 0,06 (спирт-вода-33%ный NH_4OH, 20 : 4 : 1), 0,58 (бутанол-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5); K-соль, $C_{11}H_{10}O_8NK$, т. пл. 171° (разл.; из воды). При медленной возгонке **I** (200°, 0,3 *мм*) образуются опсопирролкарбоновая к-та и другая к-та неустановленного строения (ср. РЖХим, 1957, 37823). Л. Песин

21645. **Хлорофилл и родственные вещества. Часть IV. Положение дополнительных водородных атомов в хлорофилле. Окисление пирофеофорбида А.** Фиккен, Джонс, Линстед (Chlorophyll and related compounds. Part IV. The position of the extra hydrogens in chlorophyll. The oxidation of pyrophoeophorbide-a. Ficken G. E., Johns R. B., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2272—2280 (англ.)

Из продуктов окисления пирофеофорбида А (I) посредством $CrO_3 + H_2SO_4$ (—10°) выделен имид (—)-*транс*-дигидрогематиновой к-ты (II), масло, $[\alpha]^{21,1}_{589,3}$ —50°, $[\alpha]^{22,1}_{640-690}$ —37 ± 2° (в CH_3OH); его бензиламиновая соль (БАС), т. пл. 168° (из этилацетата-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —25° (CH_3OH). Это доказывает, что в **I** дополнительные H-атомы находятся в *транс*-положении при $C_{(7)}$ и $C_{(8)}$ в кольце **IV** в соответствии с ф-лой Фишера. Высказано предположение об аналогичном строении хлорофилла В и бактериохлорофилла. Кроме **II**, при окислении **I** обнаружены: $(COOH)_2$, $(CH_2COOH)_2$, имид этилметилмалеиновой к-ты, 3-этил-4-метилпирролдикарбоновая-2,5 к-та, т. разл. 202°, идентифицирована по УФ- и ИК-спектрам ее диметилового эфира (III), масло; *трансоид*-дигидрогематиновая к-та (*цис*- и *транс*- указывают на расположение H-атомов относительно плоскости гетероциклич. кольца в имидах; термины *цисоид*- и *трансоид*- относятся к соответствующим соединениям с открытой цепью. *Ред.*); к-ты, образующие БАС (IV) (т. пл. 165°) и БАС, т. пл. 127—128° (из этилацетата-CH_3OH); следы летучего альдегида, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 155°. Разработан метод хроматографии на бумаге смеси имидов из спирта. Приведены данные ИК-спектров **II**, **III** и **IV** и УФ-спектров **III** и **IV**. Часть III см. РЖХим, 1957, 19390. Р. Топштейн

21646. **Хлорофилл и родственные вещества. Часть V. Дигидрогематиновые кислоты и их имиды.** Фиккен, Джонс, Линстед (Chlorophyll and related compounds. Part V. Dihydrohoematinic acids and their imides. Ficken G. E., Johns R. B., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2280—2283 (англ.)

Описан синтез *цисоид*- и *трансоид*-дигидрогематиновых к-т, $HOOCCH(CH_3)CH(COOH)CH_2CH_2COOH$ (соответственно I и II) и их имидов с 5-членным циклом и приведены их предполагаемые конфигурации по сопоставлению с α,α′-диметилянтарными к-тами. Диэтиловый эфир α-циано-α′-метилянтарной к-ты (III) получен из этиловых эфиров циануксусной и α-бромпропионовой к-т, выход 81%, т. кип. 173—176°/30 *мм*. Конденсация Na-соли **III** с нитрилом β-хлорпропионовой к-ты приводит к диэтиловому эфиру α-циан-α-(β-цианэтил)-α′-метилянтарной к-ты (IV), выход 63%, т. кип. 189°/0,8 *мм*, $n^{19}D$ 1,4563. Из 133 *г* **IV** (кипячение с HCl) получено 24,4 *г* **I**, т. пл. 176—178°, и 14,3 *г* **II**, т. пл. 143—144° (обе из ацетона). Гидрированием 495 *мг* гематиновой к-ты над Pd/C также получена **I**, выход 196 *мг*. **II** возгоняется (150°/95 *мм*) с образованием *транс*-ангидрида (V), выход 1,01 *г* из 1,74 *г* **I**, т. пл. 94—95°. Нагреванием **I** (180—185°, 3 часа) с последующей возгонкой (140°/0,1 *мм*) также получен **V**. Кипячение **I** с CH_3COCl приводит к маслу, являющемуся, по-видимому, *цис*-ангидридом. Кипячением **I** с $(CH_3CO)_2O$ и последующей регенерацией получена **II**. При нагревании с водой (5 час., 200°) **I** переходит в ангидрид **II**, выход 470 *мг* из 534 *мг* **I**; при действии $Ba(OH)_2$ (225°) из **I** образуется ~20% **II**, а из **II** ~15% **I**. Сплавлением **I** с мочевиной (155—160°, 80 мин.) получен *транс*-имид (VI), т. е. *транс*-β-(4-метил-2,5-диоксо-3-пирролидинил)-пропионовая к-та; бензиламиновая соль (БАС), выход 65%, т. пл. 163—164° (из этилацетата-сп.); гидролиз соли (кипячением с HCl) приводит к **II**. Из БАС **VI** выделен (HCl, на холоду) свободный **VI**, выход 95%, т. пл. 85—87° (из этилацетата-бзл.). Описанным ранее методом (Fischer, Wenderoth, Liebigs, Ann. Chem., 1940, 545, 140) получено ди-Ag-производное **VI**; бензилтиурониевая соль **VI**, т. пл. 150—151° (из разб. сп.). При сплавлении **II** с мочевиной (175—180°) выход БАС **VI** 46%. Имид гематиновой к-ты (VII) получен, как описано ранее (Muir, Neuberger, Biochem.

J., 1949, 45, 164), но сплавление производилось при более низкой т-ре (140—145°); БАС VII, т. пл. 155° (из этилацетата-сп.). Гидрирование VII над 10%-ным Pd/C приводит к *цис*-имиду дигидрокислоты (VIII), выход колич.; БАС VIII, выход 92%, т. пл. 160—161° (из сп.). Из БАС VIII выделен VIII, т. пл. 125—126°. Кипячение VIII с HCl приводит к I с некоторой примесью II. Получено ди-Ag-производное VIII (см. VI). Сплавление VIII с мочевиной (160—165°, 105 мин.) приводит к маслу, переведенному в БАС VI. Приведены данные ИК-спектров для I, II, VI, БАС VI, БАС VII, VIII, БАС VIII и УФ-спектра БАС VII. Р. Топштейн

21647. **Хлорофилл и родственные вещества. Часть VI. Синтез октаэтилхлорина. Эйснер, Лихтарович, Линстед** (Chlorophyll and related compounds. Part VI. The synthesis of octaethylchlorin. Eisner Ulli, Lichtarowicz Aleksandra, Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 733—739 (англ.)

Осуществлен синтез октаэтилхлорина (I) и октаэтилпорфина (II). Этиловый эфир β-кетовалериановой к-ты обрабатывали $NaNO_2$ в CH_3COOH (0°), продукт р-ции конденсировали с ацетилацетатом и восстанавливали Zn-пылью в присутствии CH_3COONa. Получали этиловый эфир 4-ацетил-3-этил-5-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (III), выход 55%, т. пл. 118,5° (из сп.). III гидрировали со скелетным Ni (2 часа, 160°, 150 *ат*), выход этилового эфира 3,4-диэтил-5-метилпирролкарбоновой-2 к-ты (IV) 83%, т. пл. 77° (из петр. эф.). При взаимодействии 18 *г* IV с 21 *мл* SO_2Cl_2 в эфире (30 час., 0°) с последующим гидролизом (кипячение с р-ром CH_3COONa) образуется 3,4-диэтил-5-карбэтоксипирролкарбоновая-2 к-та (V), выход 70%, т. пл. 196°, а также этиловый эфир 3,4-диэтил-5-формилпирролкарбоновой-2 к-ты, т. возг. 100°/20 *мм*, т. пл. 53° (оба из водн. сп.). V также образуется с выходом 24% при бромировании IV в эфире последующей обработкой неочищ. бромпроизводного (т. пл. 88°) SO_2Cl_2 в эфире. При увеличении кол-ва SO_2Cl_2 из IV вместо V получена 3,4-диэтилпирролдикарбоновая-2,5 к-та (VI), выход 40%, т. пл. 264° (разл.; из водн. сп.); диметиловый эфир VI (с CH_2N_2), т. возг. 100°/20 *мм*, т. пл. 82°. VI также получается при кипячении V с 10%-ным р-ром NaOH (1,5 часа). При попытке декарбоксилировать V кипячением 1 час с 2-аминоэтанолом (АЭ) был выделен β-оксиэтиламид 3,4-диэтилпирролкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 114° (из петр. эф.). Нагреванием 62 *г* V с 100 *г* NaOH и 650 *мл* воды в автоклаве (атм. N_2, 2,5 часа, 180°) получен 3,4-диэтилпиррол (VII), выход 72%, т. пл. 13°, т. кип. 82°/9 *мм*, $n^{19}D$ 1,4912; он же образуется при кипячении VI с АЭ (выход 49%). 2,6 *г* VII в р-ре CH_3OH обрабатывали смесью 1,8 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, 2,1 *г* CH_3COOK, 1,6 *г* 40%-ного водн. р-ра CH_2O и 8 *мл* воды (—10—0°,9 час., атмосфера N_2), получали 2-диметиламинометил-3,4-диэтилпиррол (VIII), выход 79%; пикрат VIII, т. пл. 118° (из CH_3OH). Аналогично из 4,32 *г* VII, 3,14 *г* пиперидина и 2,71 *г* 40%-ного водн. р-ра CH_2O в среде CH_3OH получали 2-пиперидинометил-3,4-диэтилпиррол (IX), выход 72%, т. пл. 80° (из ацетона при —80°); пикрат IX, т. пл. 124° (из CH_3OH). Ранее описанным способом (РЖХим, 1957, 19390) получен I, выход из VIII ~ 13%, из IX~20,6%, т. пл. 232° (из петр. эф.-CH_3OH); одновременно образуется II, выход 30—40%, т. пл. 318° (из бзл.). Cu-комплекс I получали из I и $(CH_3COO)_2Cu$ в кипящем C_6H_6, выход 90%. При обработке I 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном в C_6H_6 (20°) образуется II, выход 64,4%. При восстановлении Fe-комплекса II (Na в кипящем *изо*-$C_5H_{11}OH$) образуется I. Приведены данные УФ-спектров I, Cu-I и II. В. Антонов

21648. **Соединения, выделенные из масла *Centalla asiatica*. Часть III. Исследование индийской разновидности. Бхаттачария** (Constituents of *Centalla asiatica*. Part III. Examination of the Indian variety. Bhattacharyya S. C.), J. Indian Chem. Soc., 1956, 33, № 12, 893—898 (англ.)

Из спирт. экстракта 9 *кг* *Centalla asiatica* после конц-ии и разбавления водой выделяют смесь тритерпеновых к-т (ТК), выход 160 *г*; из водн. маточного р-ра получают индоцентелозид (I). ТК превращают в бруциновую соль (БС), выход 60 *г*, $[\alpha]^{17}D$ —77° (*c* 1,37; сп.). Разложением БС минер. к-той получена индоцентоевая к-та $C_{30}H_{48}O_6$ (II), т. пл. 272° (из сп.), $[\alpha]^{17}D$ +38,6° (*c* 1,464; пиридин). Вероятно, II является пространственным изомером центоевой к-ты (см. часть II, РЖХим, 1957, 71746). Диацетат II аморфен, т. спекания 140—145°, образует стекловидную массу при 150°. Из II действием CH_2N_2 получен метиловый эфир (III), т. пл. 173—175° (из эф.). Из 1 *г* III в 10 *мл* ацетона с 4 каплями конц. HCl (к-ты) образуется диизопропилиденпроизводное III $C_{37}H_{58}O_6$, выход 0,6 *г*, т. пл. 213° (из ацетона). При дегидрировании II с Se образуются, по-видимому, 1,7-диметилнафталин и 1,8-диметил- или 1,7,8-триметилпицен. I является гликозидом II. А. Лютенберг

21649. **О пигментах *Morus alba*. Ацетилирование морина. II. Спада, Камерони, Бернабей** (Sui pigmenti del *Morus alba*. Acetilazione della morina. II. Spada Alberto, Cameroni Riccardo, Bernabei Maria Teresa), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 1, 35—42 (итал.)

Морин (I) извлекают из древесины *Morus alba* кипящим CH_3OH, очищают хроматографией на целлюлозе, затем на Al_2O_3, выход 0,3—0,44%. Его пентаацетат (II) диморфен, т. пл. 146—147° (из сп.) и 115—116° (из эф. на холоду). При хроматографии II на бумаге R_f 0,95 (этилацетат, насыщ. водой). Приведены кривые и данные УФ-спектров I и II. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8181. С. Завьялов

21650. **Синтез дамнакантола и дамнакантала. Хиросэ** (Synthesis of damnacanthol and damnacanthal. Hirose Yoshie), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 12, 1448—1449 (англ.)

Структурные ф-лы, установленные ранее (РЖХим, 1957, 71812, 1958, 4810) для дамнакантала (1-метокси-2-формил-3-оксиантрахинон) (I) и дамнакантола (1-метокси-3-окси-2-ω-оксиметилантрахинон) (Ia) подтверждены синтезом. I и Ia получены из 2,4-диокси-3-метилбензофенонкарбоновой-2′ к-ты, при р-ции которой с конц. H_2SO_4 и H_3BO_3 происходит замыкание кольца и образуется рубиадин, который затем по Робертсону (Jones C. T., Robertson Alex., J. Chem. Soc., 1930, 1699) превращается в 1-метил-3-ацетилрубиадин (II). Бромирование II реактивом Воля — Циглера дает 1-метокси-2-ω-бромметил-3-ацетоксиантрахинон, т. пл. 169—170°; при обработке последнего $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa образуется 1-метокси-2-ацетоксиметил-3-ацетоксиантрахинон (1-метил-2,3-диацетиллуцидин) (III), т. пл. 155—156°. Гидролиз III спирт. щелочью дает Ia, т. пл. > 290°, метилированием Ia ($(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне) получают 1,3-диметил-2ω-оксиметилантрахинон (IV), т. пл. 173°. Ia и IV идентичны природному Ia и его метиловому эфиру. Окисление Ia (двуокисью марганца в этилацетате) дает I, т. пл. 211—212°. В. Гуревич

21651. **Строение α- и β-соригенина. Хабер, Никуни, Шмид, Яги** (Die Struktur von α- und β-Sorigenin. Haber R. G., Nikuni Z., Schmid H., Yagi K.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1654—1663 (нем.)

Для α-соригенина (I) и β-соригенина (II), агликонов двух примеверозидов — соответственно α- и β-сорирининов (выделенных ранее из коры *Rhamnus japonica*) установлены новые структурные ф-лы. Строение I и II, как и многих других природных фталидов, со-

держащих НО-группы (приведен обзор), согласуется с правилом Берча — Донована (РЖХимБх, 1955, 198) — так называемым биохим. «ацетатным правилом». Из 51,2 *мг* элеутероловой к-ты (III), 0,5 *мл* 39%-ного р-ра НСНО и 0,3 *мл* конц. HCl (к-ты) в 5 *мл* лед. CH_3COOH (16—18°, 5 час.) получен 3′-метокси-4-окси-(бензо-2′,1′:

I R = OCH_3
II R = H

IV R = H
V R = CH_3

5,6)-фталид (IV), выход 19,5 *мг*, т. пл. 247,5—248,5° (из сп., после возгонки при 150—170° (т-ра бани)/0,02 *мм*)). При кипячении с $CH_3J + K_2CO_3$ в ацетоне (15 час.) из IV образуется его 4-метиловый эфир (V), т. пл. 173—174° (из CH_3OH, после возгонки при 160° (т-ра бани)/0,01 *мм*). Восстановлением V ($LiAlH_4$ в эфире + тетрагидрофуран в присутствии $HgCl_2$) получен 1,8-диметокси-2,3-ди-(оксиметил)-нафталин (VI), очищен хроматографированием из CH_2Cl_2 на Al_2O_3, т. пл. 148—149° (из эф., под давлением). При восстановлении диметилового эфира (ДМЭ) II ($LiAlH_4$ в эфире) также образуется VI. Расщеплением IV (5%-ный р-р KOH, кипячение, атмосфера N_2) получены НСНО и III; в этих же условиях II не расщепляется. Приведены кривые УФ-спектров I, II, IV, V, VI ДМЭ II и метил. эфира элеутерола и данные ИК-спектров I, ДМЭ I, II метил. эфира II, ДМЭ II, IV, V и элеутерола. В. Некрасов

21652. **Новая первичная смоляная кислота из *Pinus caribaea*.** Хамптон (A new primary resin acid from *Pinus caribaea*. Hampton Burt L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 8, 918—920 (англ.)

Из смолы *P. caribaea* выделена новая смоляная к-та — «карибеевая к-та» (I), $C_{20}H_{30}O_3$, выход ~3%, аморфна, $[\alpha]D$ +32° (*с* 2%; сп.). I найдена в маточном р-ре после кристаллизации циклогексиламиновых солей смоляных к-т. I не осаждается в виде соли с 2-амино-2-метилпропанолом-1 в ацетоне. При гидрировании с PtO_2 в спирте I поглощает 1,96 моля H_2; продукт гидрирования при нагревании с 5%-ным Pd/C (310—320°, 4 часа) образует, судя по УФ-спектру, пимантрен или ретен. В продуктах озонолиза I в C_2H_5Cl (−60°, 2 часа) обнаружен НСНО. В смоле *P. palustris* I не найдена. Приведены данные УФ- и ИК-спектров I. Н. Соломоник

21653. **Химия грибов. Часть XXVI. Дехлорнорнидулин.** Дин, Эрни, Робертсон (The chemistry of fungi. Part XXVI. Dechloronornidulin. Dean F. M., Erni A, D, T., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1956, Sept. 3545—3548 (англ.)

Из мицелия *Aspergillus nidulans* наряду с нидулином и норнидулином (РЖХим, 1956, 39728), выделен дехлорнорнидулин $C_{19}H_{16}O_5Cl_2$ (I), т. пл. 212—214° (из CH_3OH); при действии $CH_3J + K_2CO_3$ в кипящем ацетоне образует диметиловый эфир I (II), т. пл. 156° (из CH_3OH). При кипячении с CH_3ONa в CH_3OH (6 час.) II дает метиловый эфир дехлор-О,О-диметилнорнидулиновой к-ты (III), т. пл. 125—126° (из водн. CH_3OH). Взаимодействием 0,5 *г* III с 0,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,47) в 6 *мл* CH_3COOH (10 мин.) получены: метиловый эфир 6-хлор-4-нитроэверниновой к-ты (IV), т. пл. 86—87° (из петр. эф.), и немного метилового эфира 6-хлорэверниновой к-ты (V), т. пл. 143—145° (из CH_3OH). Строение IV и V доказано их синтезом. 6-Хлорорсин действием $Zn(CN)_2$ в эфире + HCl (газ) с последующим гидролизом альдимина превращен в 6-хлор-3,5-диокси-2-формил-1-метилбензол (VI), т. пл. 171—173° (из водн. сп.), при ацетилировании образует 6-хлор-*о*-орсилидентетраацетат $C_8H_5Cl(OCOCH_3)_4$, т. пл. 115—116° (из сп.). Конденсацией 4 *г* VI с 6 *г* $ClCOOCH_3$ в 40 *мл* ацетона + 26,8 *мл* 2 н. NaOH (0°) получен 6-хлор-3,5-ди-(метоксикарбонил)-*о*-орсиловый альдегид, выход 5,3 *г*, т. пл. 138° (из петр. эф.), при окисле-

I R = H, R′ + R″ = COO; III R = CH_3, R′ = $COOCH_3$, R″ = OH

нии его ($KMnO_4$ в водн. ацетоне, 50—55°) образуется 6-хлор-*о*-орселлиновая к-та (VII), т. пл. 194° (разл.; из водн. ацетона). Из VII и CH_2N_2 получен V, а из V нитрованием — IV. Для сравнения из метилового эфира *n*-орселлиновой к-ты и SO_2Cl_2 в эфире получен метиловый эфир 3-хлор-*n*-орселлиновой к-ты, т. пл. 120—121° (из CH_3OH), превращенный гидролизом (NaOH в водн. спирте, 100°, 1,5 часа) в 3-хлор-*n*-орселлиновую к-ту, т. пл. 198—199° (разл.; из воды). Приведены данные УФ-спектров II и III и кривые УФ-спектров III, метилового эфира 4,6-дихлорэверниновой к-ты и метилового эфира О-метилнидулиновой к-ты. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 63686. Н. Соломоник

21654. **Ядовитые вещества зеленых мухоморов. XI. γ-Аманитин — новый ядовитый компонент.** Виланд, Дудензинг (Über die giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes, XI. γ-Amanitin, eine weitere giftkomponente. Wieland Theodor, Dudensing Christoph), Liebigs Ann. Chem. 1956, 600, № 2, 156—160 (нем.)

Из *Amanita phalloides* выделено незначительное кол-во γ-аманитина (I) — нового токсич. циклопептида, содержащего цистеин и аланин; УФ-спектры γ-I, как и α-I (приведены кривые), обнаруживают присутствие индольного хромофора. Токсичность γ-I 0,5—1 γ на 1 *г* веса белой мыши. Разработан микрометод выделения чистого γ-I хроматографированием на бумаге, пропитанной 0,05 *М* водн. р-ром буры, р-ритель — смесь ацетон-метилэтилкетон-вода (1 : 10 : 4), R_f: α-I 0,17, β-I, 0,05, γ-I 0,28, фаллоидина 0,17. Сообщение X см. РЖХим, 1958, 4812. Н. Соломоник

21655. **Изомеры пеллиторина. III. Синтез N-изобутиламида декадиен-*транс*-4-*транс*-6-овой кислоты и строение спилантола.** Джейкобсон (Pellitorine isomers. III. The synthesis of N-isobutyl-*trans*-4-*trans*-6-decadienamide and the structure of spilanthol. Jacobson Martin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5084—5087 (англ.)

Синтезирован N-изобутиламид декадиен-*транс*-4-*транс*-6-овой к-ты (I), по свойствам отличный от природного спилантола. Строение последнего не может считаться установленным. Выделить спилантол из цветов *Spilanthes americana*, var. *repens* не удалось. Из 2,54 молей гексен-2-аля и 2,4 молей малоновой к-ты в 400 *г* пиридина получают октадиен-*транс*-2-*транс*-4-овую к-ту (II), выход 24%, т. пл. 76° (из петр. эф.), которую восстанавливают 15%-ным избытком $LiAlH_4$ в октадиен-*транс*-2-*транс*-4-ол-1 (III), выход 73%, т. кип. 70—73°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4865. Из III действием PBr_3 + пиридин в *н*-пентане получают 1-бромоктадиен-*транс*-2-*транс*-4, выход 66%, т. кип. 53°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5205, который при конденсации с натрмалоновым эфиром образует диэтиловый эфир октадиен-*транс*-2-*транс*-4-илмалоновой к-ты (IV), выход 67%, т. кип. 123—125°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4662. Омыляя IV 75%-ным избытком конц. р-ра KOH (~20°, 23 часа), выделяют свободную к-ту, выход 35%, т. пл. 108° (из бзл.-петр. эф.), которую декарбоксилируют (160°, 3 часа), получают декадиен-*транс*-4-*транс*-6-овую к-ту (V), выход 64%, т. пл. 39°, т. кип. 138°/4 *мм*. Из V и $SOCl_2$ в пентане образуется хлорангидрид, выход 87%, т. кип. 80°/1,8 *мм*, $n^{25}D$, 1,4895, из которого конденсацией с изобутиламином в эфире получен I,

выход 90%, т. пл. 60°, т. кип. 156°/1,5 *мм*. Аддукт **I** с малеиновым ангидридом выделить не удалось. Аналогично из **II** синтезирован N-изобутиламид октадиен-*транс*-2-*транс*-4-овой к-ты (**VI**), выход 81%, т. пл. 94° (из петр. эф.). **VI** — сильный сиалогог, **I** — очень слабый; по отношению к домашним мухам **VI** мало токсичен, **I** не токсичен. Приведены данные УФ-спектров **I** и **VI**. Т-ры плавления исправлены. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 23373. Я. Нехлин

21656. **Активные компоненты *Digenea simplex* Ag. и родственные соединения. XV, XVI. Изомеризация и изомеры каиновой кислоты. (1, 2). Изомеризация каиновой кислоты уксусным ангидридом: β-каиновая кислота.** Моримото（海人草有効成分ならびに關連化合物の研究.第15報.第16報. Kainic Acidの異性化ならびに異性體に關する研究. 1,2. Kainic Acidの無水酢酸による異性化.β-Kainic Acid. その 1. 森本浩）,藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 901—905; 906—909 (японск.; рез. англ.)

XV. 5 *г* α-каиновой к-ты (**I**) и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 40 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят 2 часа, р-р отгоняют в вакууме и получают ангидрид β-N-ацетилкаиновой к-ты (**II**), $C_{12}H_{15}O_4N$, выход 5 *г*, т. пл. 186° (из $(CH_3CO)_2O$), $[\alpha]^{16}D$ +36,4±1,2°. 2 *г* α-N-ацетилкаиновой к-ты (**II**), $C_{12}H_{15}O_4N$, выход 5 *г*, т. пл. 186° (из 2 часа, далее как описано выше. Получают 1,7 *г* **II**. 0,9 *г* **II** в 10 *мл* воды нагревают 1 час, упаривают и получают β-изомер **III** (**IIIa**), выход 0,8 *г*, т. пл. 197°, $[\alpha]^{22}D$ + 54,5±0,5°. 2 *г* **IIIa** и 40 *мл* 10%-ного KOH кипятят 5 час., затем разбавляют водой до 1 *л*, пропускают через 150 *мл* амберлита IRC-50 (Н-форма). Вымывные воды упаривают. Остаток в 20 *мл* воды нагревают 1 час (100°) с 40 *мл* 9%-ного $Ba(OH)_2$, оставляют на 12 час. при 20°. Осадок отфильтровывают, нейтрализуют H_2SO_4, удаляют $BaSO_4$. Р-р упаривают и получают β-изомер **I** (**Ia**), т. пл. 244° (разл.; из горячей воды (ГВ)), $[\alpha]^{25}D$ +45±0,5° 0,5 *г* **Ia** в 20 *мл* воды восстанавливают с Pd/C (поглощает 72 *мл* H_2) и получают β-дигидрокаиновую к-ту (**IV**), выход 0,3 *г*, т. пл. 230° (разл.), $[\alpha]^{27}D$ +24,3±0,6°. 4 *г* **Ia** в 300 *мл* CH_3OH при 0° обрабатывают сухим HCl, оставляют на 12 час., затем упаривают в вакууме. Остаток в 10 *мл* воды при 0° экстрагируют 10 раз 40 *мл* этилацетата, насыщают каждый раз K_2CO_3 и отгоняют диметиловый эфир **Ia** (**V**), выход 2 *г*, т. кип. 143—144°, $[\alpha]^{19}D$ +33,6±0,5°. 1 *г* **V** и 40 *мл* 10%-ного $Ba(OH)_2$ нагревают 2 часа, затем нейтрализуют H_2SO_4, фильтруют, фильтрат упаривают и получают **Ia**, выход 0,8 *г*, т. пл. 244° (разл.). К 0,22 *г* **Ia** в 10 *мл* воды добавляют по каплям 0,8 *мл* $(CH_3CO)_2O$, размешивают 1 час, упаривают в вакууме и получают **IIIa**, выход 0,25 *г*, т. пл. 197° (из ГВ), 1,3 *г* **IIIa** в 10 *мл* CH_3OH обрабатывают избытком CH_2N_2, выдерживают 1 час и упаривают. Остаток экстрагируют C_6H_6. После удаления р-рителя получают диметиловый эфир (**Va**) **IIIa**, т. пл. 65—67° (из $(CH_3)_2CO$-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +29,9±0,5°. 1 *г* **V** и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 12 час. Продукт в 10 *мл* C_6H_6 промывают разб. $NaHCO_3$, HCl и водой, получают **Va**, т. пл. 65—67°. 1 *г* **Va** и 20 *мл* 10%-ного $Ba(OH)_2$ кипятят 2 часа и далее как обычно. Получают **IIIa**, т. пл. 197°. 1 *г* **Va** с 1 *мл* N_2H_4 (нагревают 30 мин., (100°), затем охлаждают) дает дигидразид β-N-ацетилкаиновой к-ты (**VI**), выход 0,8 *г*, т. пл. 212° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +75,7±0,5° 0,2 *г* **II** с 10 *мл* CH_3OH (кипятят 1 час, CH_3OH удаляют) дает монометиловый эфир β-N-ацетилкаиновой к-ты (**VII**), $C_{12}H_{19}O_5N$, выход 0,2 *г*, т. пл. 183—184° (из ГВ), $[\alpha]^{21}D$ +50,4±0,5°. 0,75 *г* **VII** в 20 *мл* CH_3OH обрабатывают избытком CH_2N_2 в эфире, упаривают и получают **Va**, т. пл. 65—67° (из $(CH_3)_2CO$-петр. эф.). 0,9 *г* **Va** и 10 *мл* конц. NH_4OH выдерживают 7 дней, затем упаривают в вакууме. Получают **VII**, т. пл. 183—184° (из ГВ). 0,5 *г* **VII** и 10 *мл* 9%-ного $Ba(OH)_2$ кипятят 2 часа. Далее как обычно. Получают **IIIa**, выход 0,2 *г*, т. пл. 197°. 1 *г* **VII** и 20 *мл* 10%-ного KOH кипятят 5 час., затем разбавляют водой, пропускают через амберлит. Промывные воды упаривают. Остаток кипятят с $Ba(OH)_2$-водой, далее как обычно. Получают **Ia**, выход 0,3 *г*, т. пл. 244° (разл.).

XVI. 0,87 *г* **Ia** в 50 *мл* воды озонируют 3 часа со скоростью 300 *мл/мин*, упаривают до 20 *мл*, дистиллят обрабатывают 0,4 *г* димедона в 10 *мл* CH_3OH и нагревают 1 час. Получают 0,3 *г* формальдимедона (**VIII**), т. пл. 188°. Остаток выпаривают досуха и получают β-форму 4,2,3-$CH_3CO(HOOC)(HOOCH_2)C_4H_6N$ (**IX**) (где C_4H_6 N — трехзамещ. пирролидиновое ядро), т. пл. 280° (разл.; из CH_3OH-вода), $[\alpha]^{28}D$ —25±0,5; семикарбазон, т. пл. > 300° (разл.), $[\alpha]^{24}D$ —20°. Аналогично озонолизом 1 *г* **IIIa** получают 0,13 *г* **VIII** и 1-$COCH_3$-производное **IX** (**X**), некристаллич. порошок. **X** в 20 *мл* 5%-ной H_2SO_4 кипятят 4,5 часа, нейтрализуют $Ba(OH)_2$, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, получают 0,5 *г* **IX**, т. пл. > 280° (из CH_3OH-вода; разл. 0,4 *г* **Ia** и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 2 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 2 часа, фильтруют, фильтрат упаривают до 0,5 *мл*, получают 0,3 *г* **II**, т. пл. 186°. 0,5 *г* **IIIa** и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 2 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, далее как описано выше, получают 0,35 *г* **II**, т. пл. 186°. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 18159.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 4904—4905. K. Kitsuta

См. также: Стероиды 22481; 8221Бх. Алкалоиды 20751, 22472, 22475; 8791Бх. Витамины 22476; 8294Бх, 8450Бх, 8545Бх. Антибиотики 22483, 22484, 22486; 8634Бх. Аминокислоты и белки 20685, 22325, 23655, 22446; 8286Бх, 8293Бх, 8294Бх, 8303Бх, 8486Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 21657—22289 № 7 10 апреля 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

21657. **Расширение области применения глинозёма в народном хозяйстве. Кузнецов Г. Д.,** Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 11—12, 66—67

21658. **Нефелин — новый вид комплексного сырья (Практика освоения комплексной переработки нефелинов на Волховском алюминиевом заводе). Талмуд И. Л.,** Бюл. цветн. металлургии, 1957, № 8, 30—34

Рассмотрена схема комплексной переработки нефелиновых концентратов на глинозем, содовые продукты (поташ, сода) и портланд-цемент. Приведены некоторые технологич. данные (по процессу спекания в печах, выщелачиванию спека, фильтрации в вакуум-фильтрах), а также расходные коэф. и себестоимость продукции. В. Матвеев

21659. **Некоторые замечания об европейской химической промышленности. Паж** (Regard sur l'industrie chimique européenne. Page Roger du), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3 bis, 35—36 (франц.)

Обзор, посвященный некоторым экономич. вопросам хим. пром-сти в странах Западной Европы. Н. Ш.

21660. **Сотрудничество Советского Союза с другими социалистическими странами в области развития химической промышленности. Афанасьев П. С.,** Хим. пром-сть, 1957, № 7, 443—448

Приведены данные о строительстве в НРБ, ПНР, РНР, КНР, КНДР ряда хим. предприятий по проектам советских организаций на основе оборудования, поставляемого из СССР. Указывается на научно-технич. сотрудничество и взаимный обмен технич. документацией между указанными странами и СССР по каучуку, шинной и анилокрасочной пром-сти, азотным и фосфорным удобрениям, пластмассам, синтетич. волокну и др. В. Матвеев

21661. **Развитие греческой [химической] промышленности. Георгантас** (L'évolution récente de l'industrie en Grèce. Goargantas Constantin O.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3 bis, 24, 29—35 (франц.)

Обзор условий и стадий развития греческой хим. пром-сти за 1930—1956 гг. По сравнению с 1939 г. в 1955 г. индекс произ-ва хим. пром-сти (к-ты, соли) составлял 192, в 1956 г. 150, произ-ва резины и каучука соответственно 273 и 289,5. Уровень других отраслей хим. пром-сти близок к уровню 1939 г. Для дальнейшего развития хим. пром-сти Греции решающее значение имеет увеличение произ-ва электроэнергии (намечена соответствующая программа) и в связи с этим увеличение добычи горючих ископаемых. За последние годы развивается произ-во азотных удобрений и никеля (Крупп), но с другой стороны, программа расширения выпуска азотных удобрений, а также солей и соды не выполняется. Развитие этих отраслей хим. пром-сти играет огромную роль (вслед за металлургией) в проблеме индустриализации Греции. Л. Херсонская

21662. **Ракетное топливо, атомная энергия и другие новые области производства изменяют тенденции развития промышленности неорганических веществ. Костер** (Melodrama for inogranics. Koster W. R.), Chem. and Engng News, 1957, 35, № 35, 62—71 (англ.)

Рассматриваются пути развития пром-сти важнейших неорганич. в-в и сжатых и ожиженных газов в США. Приведены данные о произ-ве и потреблении этих продуктов в 1955 г. и о росте произ-ва за последние 10 лет. Г. Рабинович

21663. **Научная организация производства в химической промышленности. Апостолиде** (Organizarea ştiinţifica a producţiei în industria chimică. Apostolide Ana), Rev. chim., 1957, 8, № 8, 505—508 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Рекомендации II конгресса Ассоциации научных работников и инженеров в РНР по вопросам: развития хим. пром-сти, профилирования и кооперирования хим. з-дов, планирования, технологич. дисциплин и качества продукции. Н. Ширяева

21664. **Анализ ошибок при проектировании заводов химической промышленности. Барвинский** (Analiza błędów projektowania zakładów przemysłu chemicznego. Barwiński E.), Przem. chem., 1956, 12, № 11, 619—621 (польск.)

В дискуссионной статье рассмотрены особенности проектирования заводов хим. пром-сти и возможные ошибки, связанные с неправильным выбором места, с недостатками в вентиляционной системе, в системе удаления и очистки сточных вод. С. Яворовская

21665. **Ионный обмен. Эверест** (Ion exchange. Everest D. A.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 10, 346—348, 372 (англ.)

Обзор. Области применения ионообменной технологии: 1) извлечение U из разб. р-ров, получаемых при выщелачивании урановых руд; 2) концентрирование ценных продуктов из Au-содержащих цианистых р-ров

с получением раздельных элюатов Au и Ag, Cu и Fe, Ni, Co; 3) очистка и умягчение воды; 4) очистка разб. сернокислых р-ров от ионов Fe^{2+}, включая электролиз с мембраной из ионообменного материала; 5) очистка HCl (к-та) от ионов Fe^{3+}; 6) очистка р-ров хромовой к-ты от примесей Cr^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+}. Библ. 16 назв. Л. Херсонская

21666 К. **Механизация в химической промышленности. Фарский** (Mechanisace v chemickém průmyslu. Farský Libor. Praha, SNTL, 1957, 287 s., il., 27.50 Kčs) (чешск.)

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

21667. **Приближенные вычисления в процессах и аппаратах химической технологии. Черчилл** (Approximate operational calculus in chemical engineering. Churchill Stuart W.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 289—293 (англ.)

В качестве примеров рассматриваются расчет скорости радиоактивного распада, распределения т-р в длинном цилиндрич. стержне, т-ры сферич. частиц в потоке лучистой энергии, а также неустановившейся теплопроводности в полубесконечной плите с учетом теплоотдачи за счет излучения и конвекции от ее поверхности. В. Коган

21668. **Определение дисперсного состава фракций, получаемых в гравитационных сепараторах. Донат Е. В.** В сб.: Пром. вентиляция, вып. 6. Свердловск. Металлургиздат, 1957, 66—77

Приведены методика и результаты исследования влияния формы и высоты аппарата, высоты слоя материала и дисперсного состава исходного порошка на величину и дисперсный состав уноса в процессе воздушной сепарации. Опыты велись с двумя видами порошков, приготовленных просеиванием на ситах: а) тяжелым порошком — медным с частицами фракций 0—40 μ, 40—70 μ и 74—100 μ; б) легким — магниевым с частицами фракций 70—180 μ и 180—340 μ. Найдено, что величина уноса высокодисперсного материала из псевдоожиженного слоя зависит не только от скорости движения газа, но и от скорости витания частиц, содержания фракции в слое, веса материала в слое, скорости движения газа, расстояния от уровня слоя до выходного отверстия аппарата. Для установления определенной зависимости между этими переменными нет пока достаточных данных. Предложен способ определения дисперсного состава уноса при известном составе исходного порошка с помощью эксперим. кривых. Ю. Скорецкий

21669. **К гидравлическому расчету газопроводов коксового газа. Кондуков Н. Б.**, Кокс и химия, 1957, № 1, 30—32

Предложены уточненные ур-ния для определения сопротивления новых стальных труб диам. 52—1400 *мм* в пределах $Re = 3 \cdot 10^3 + 3 \div 10^6$ при изотермич. движении жидкостей и газов. Г. Стельмах

21670. **Течение суспензий в турбулентной области. Йогвих** (Das Fließverhalten von Suspensionen im turbulenten Bereich. Jogwich A.), Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1957, 23, № 3, 81—90 (нем.)

Исследовано течение водн. суспензий полевого шпата в трубках при объемной конц-ии твердой фазы $(\varphi) \leqslant 42\%$ и $Re \leqslant 1{,}8 \cdot 10^5$. Было найдено, что коэф. внешнего трения λ, рассчитанный по ур-нию Блазиуса, отличается от опытных. Это отклонение объясняется осаждением частиц на стенках трубы, вследствие чего происходит изменение ее размера. Предложено при расчете λ по ур-нию Блазиуса применять эквивалентный диаметр трубы (d_h), который определяется из следующего ур-ния: $d_h / d_0 = 1 - 1{,}032\, \varphi\, [1 - e^{-4v_0 L/(\pi \bar{w} d_0)}]$, где d_0 — диаметр чистой трубы, v_0 — скорость осаждения частиц, $\bar{w}$ — средняя скорость течения, L — расстояние от начала трубы до рассматриваемого сечения. В. Дунский

21671. **Зависимость между падением давления и расходом в коротких капиллярных трубках при небольших числах Рейнольдса. Крейт, Эйзенстадт** (Pressure drop and flow characteristics of short capillary tubes at low Reynolds numbers. Kreith Frank, Eisenstadt Raymond), Trans. ASME, 1957, 79, № 5, 1070—1078 (англ.)

Экспериментальным путем изучалась зависимость между расходом и падением давления в коротких капиллярных трубках (отношение длины капилляра к диаметру L/D от 0,4 до 18) при малых Re ($8 < Re < 1500$). Диаметр капилляров изменялся от 0,4 *мм* до 12,7 *мм*. Установлено, что в диапазоне значений безразмерного параметра $L/D \cdot Re$ от $4 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-1}$ эксперим. данные согласуются с точностью до 15% с математич. теорией Лангхаара (Langhaar H. L., Trans. ASME, 1942, **64**, A-55—58), а при значениях этого же параметра, превышающих $3 \cdot 10^{-1}$, полученные эксперим. данные мало отличались от значений, рассчитанных в соответствии с теорией ламинарного потока Пуазейля. Было также установлено, что расход Q через короткую капиллярную трубку может быть найден из эмпирич. ур-ния: $Q = \Delta p^N$, где Δp — потеря напора в капилляре; N — показатель степени, представляющий собой функцию отношения L/D, изменяющийся от 0,5 при $L/D = 0{,}4$ до 0,91 при $L/D = 18$. Кривая, выражающая зависимость между N и L/D асимптотически приближается к прямой, выражаемой ур-нием: $L/D = 1$. Полученные результаты исследования могут найти применение в расчетах автоматич. регулирующих устройств, использующих капиллярные трубки в качестве гидравлич. сопротивлений. В. Реутский

21672. **Экспериментальное изучение потери напора при движении жидкости в кольцевом диафрагмированном пространстве. Нагиев М. Ф., Каразин П. В.**, Мэ'рузэлэр. АзэрбССР Элмлэр Акад, Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 8, 847—852 (рез. азерб.)

Приведено эмпирич. ур-ние для определения падения давления в кольцевом диафрагмированном пространстве теплообменных аппаратов типа «труба в трубе». М. Панфилов

21673. **Номограмма для определения диаметра диафрагм. Голдстейн** (A nomograph for the determination of concentric orifice diameters. Goldstein Alexander), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 10, 448—451 (англ.)

21674. **Стандартные методы испытания пылеуловителей. Иноуэ** (集塵裝置標準試驗法について. 井上一郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, **№ 8**, 519—526 (японск.)

21675. **Усовершенствование газо-жидкостного сепаратора. Родерик, Хиронс** (The development of a gas/liquid separator. Roderick D. I. J., Hierons C. E.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 4, 180—184 (англ.)

Описывается усовершенствованное циклонное устройство в сочетании с трубой Вентури, применяемое для отделения капелек воды от пара. Кратко сообщается о методике и результатах опытов, проведенных на стеклянной модели этого сепаратора, показавшего эффективность 70—95%. Ю. Скорецкий

21676. **Изучение скруббера Вентури. Сообщение 1. Анализ эффективности улавливания в горловине скруббера. Уэока** (ベンチユリスクラツバに關する研究. 第1報. のど部における捕集効率の理論的考察. 上岡豐), 日本機械學會論文集, Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 23, № 129, 309—313 (японск.; рез. англ.)

Скруббер Вентури успешно используется для улавливания из газового потока взвешенных в нем твердых или жидких частиц с размерами $\leqslant 1\ \mu$. Предполагается, что процесс улавливания состоит в присоединении частиц к капелькам распыляемой в горловине скруббера жидкости за счет соударений, число которых определяет эффективность улавливания. Сообщается о методике и результатах теоретич. исследования эффективности улавливания в горловине скруббера. Результаты исследования показывают, что длина горловины оказывает существенное влияние на эффективность улавливания. Ю. Скорецкий

21677. **Осаждение равномерно диспергированных суспензий в отстойниках периодического действия. Йосиока, Хотта, Танака** (均質スラリーの回分沈降における諸特性 吉岡直哉.堀田豐,田中晉),化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 12, 616—626 (японск.; рез. англ.)

Изучались процессы стесненного осаждения суспензий глины, портланд-цемента и $CaCO_3$. Установлено, что константа K в ур-нии для периода отстаивания с замедленной скоростью в отстойниках без перемешивания $dH/dt = -K(H - H_\infty)$ (где H — высота отстоявшегося слоя, *см*; H_∞ — высота отстоявшегося слоя при $t = \infty$, *см*; t — время, *мин.*) обратно пропорциональна произведению начальной конц-ии дисперсной фазы на начальную высоту слоя, т. е. кол-ву твердой фазы, приходящемуся на единицу поперечного сечения отстойника. Установлено также, что в случае осаждения суспензий в отстойниках со скребковыми мешалками период осаждения с постоянной скоростью сменяется последовательно двумя периодами осаждения с падающей скоростью, причем длительность первого периода с падающей скоростью довольно велика. На опытах с суспензиями, предварительно перемешанными с окрашенными частицами, установлена полная аналогия между кривыми осаждения $[H = f(t)]$ суспензии и кривыми осаждения окрашенных частиц. Эта аналогия положена в основу метода расчета распределения конц-ии по высоте суспензии в произвольный момент времени. Выведено ур-ние распределения конц-ии суспензии в отстойнике с перемешиванием. В. Реутский

21678. **Изучение статической удерживающей способности слоя частиц. Яги, Ямадзаки, Исси** (充塡層の靜止時ホールドアシプについて. 矢木榮, 山崎彌三郎, 一志道生), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 7, 426—433 (японск.; рез. англ.)

Исследовалось распределение влаги в колонне квадратного сечения со стороной квадрата 40 *мм* и высотой 1 *м*, заполненной однородными частицами песка или кварца, размер которых изменялся от 0,14 до 6 *мм*. Результаты опытов показали, что в колонке имеются три различные зоны: нижняя зона, в которой имеет место насыщение влагой, верхняя — зона малой влажности и средняя — переходная зона. Исходя из теоретич. анализа, показано, что содержание влаги может быть выражено степенью насыщения, равной отношению объема воды к объему пор. Высота зоны насыщения h_s, *см*, выражается следующим ур-нием, основанным на допущении, что слой частиц эквивалентен пучку капиллярных трубок переменного диаметра: $r_p \rho g h_s / (\sigma \cos \Theta) = k$, где r_p — радиус частиц, заполняющих колонку, *см*; ρ — уд. вес жидкости, *г/см*^{3}; g — ускорение силы тяжести; σ — поверхностное натяжение жидкости, *дн/см*; Θ — угол контакта влаги со сферич. частицей и k — константа, зависящая от размера частиц слоя. Влажность в зоне малой влажности обусловлена задержкой воды между частицами за счет капиллярных сил, а также адсорбцией воды на поверхности частиц. Второй фактор имеет малое значение для частиц относительно большого диаметра. Найдено, что в расчете на равномерное распределение влаги по поверхности частиц толщина пленки жидкости составляет $\sim 2\ \mu$. В. Коган

21679. **Значение распределения размеров частиц для технической центробежной сепарации. Бергнер** (The importance of particle size distribution for technical centrifugal separation. Bergner N. E.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 3, 181—194 (англ.)

Предложены теория и методика расчета процесса центробежной сепарации твердых частиц суспензий. Эффективность сепарации определяется распределением размеров частиц в обрабатываемой суспензии. Любой скорости подачи соответствует граничная величина S_0 константы седиментации S частиц. Частицы с $S > S_0$ полностью отделяются, а с $S < S_0$ сепарируются до степени, зависящей от отношения $S : S_0$. Связанная с размерами частиц величина эффективности сепарации K не может быть заранее вычислена и определяется экспериментально для каждого вида сепарируемых продуктов. Содержание твердых частиц в вытекающей жидкости понижается с уменьшением скорости подачи суспензии, начальной конц-ии твердых частиц и с увеличением K. Объем шлама, собранного в сепараторе за единицу времени при малых скоростях подачи, не зависит от дисперсности частиц. Даны примеры проверки метода расчета с помощью практич. кривых сепарации для суспензии фарфоровой глины в воде и альбита ($NaAlSi_3O_8$) в тяжелом жидком топливе (при малых конц-иях). Ю. Скорецкий

21680. **Промышленная установка для получения эмульсии при помощи ультразвукового жидкостного свистка. Синькова С. Н., Пузырев С. А.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 3, 387—389 (рез. англ.)

Эмульгируемая жидкость поступает на вибрирующую пластинку, погруженную в жидкость, которая является сплошной фазой. Установка позволяет получать стойкие эмульсии даже трудноэмульгируемых жидкостей без применения эмульгаторов и имеет большую производительность при малом расходе энергии. З. Хаимский

21681. **Перемешивание жидких химических продуктов. Олдшу** (Fluid mixing of chemical specialties. Oldshue James Y.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 6, 141, 143, 145, 147, 201, 203 (англ.)

Рассматривается структура потоков жидкости, создаваемых различными мешалками (лопастными, пропеллерными, турбинными) в резервуарах различной формы с отражательными перегородками и без них. Излагаются требования к аппаратам для перемешивания в различных производственных процессах, в частности к аппаратам, где осуществляется передача тепла, смешение взаимнорастворимых жидкостей и растворение или суспендирование твердых частиц в жидкости. С. Светов

21682. **Смешение взаимнорастворимых жидкостей в аппаратах с мешалками. Часть II. Вюссе** (Mixing by agitation of miscible liquids. Part II. Vusse Vande), Chem. Engng Sci., 1955, 4, № 5, 209—220 (англ.)

Приводятся соотношения для расчета мощности, потребляемой плосколопастными, турбинными и про-

пеллерными мешалками, а также некоторые, ранее недостаточно изученные, зависимости расхода мощности мешалками в сосудах без перегородок, исследованные автором. Дается сравнение смешения при помощи механич. мешалок и струями из сопел. В последнем случае потребление энергии приблизительно в 4 раза выше, чем в первом. Приводится ур-ние для определения времени смешения при наличии движения жидкости через сосуд с механич. мешалкой: $1/T = 1/T_1 + 1/T_2 + 0{,}5/\sqrt{T_1T_2}$, где T — время смешения в *сек*; T_1 — время смешения при периодич. процессе (при отсутствии потока жидкости через сосуд) в *сек*.; T_2 — время смешения, осуществляемого в непрерывном процессе в результате перемещения жидкости в сосуде при отсутствии перемешивания, в *сек*. Часть I см. РЖХим, 1957, 62668. М. Панфилов

21683. **Изучение турбулентного потока в смесительных резервуарах. Ямамото, Кавахигаси** (攪拌槽内の流動状態について.山本一夫,河東準),化學工學 Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 12, 685—694 (японск.; рез. англ.)

Изучалось турбулентное движение жидкостей в вертикальных цилиндрич. смесителях без перегородок с применением 2-лопастной мешалки. В результате проведенной работы: 1) выведены ур-ния распределения скоростей и получены эксперим. значения коэф., входящих в это ур-ние; 2) определены потребляемая мощность и крутящий момент, сообщаемый мешалкой жидкости; 3) измерено фотографич. методом распределение во времени красящего в-ва, которое диффундировало вдоль основного потока; на основании полученных данных вычислены: а) коэф. диффузии в вихревом слое, б) средняя квадратичная скорость турбулентного потока, в) длина перемешиваемого слоя, г) время, необходимое для нарушения однородности поля скоростей вихря; 4) распределение касательных напряжений, скорости рассеяния энергии, средний объем вихревой зоны и турбулентная вязкость.

Б. Сумм

21684. **Смешение в ламинарном потоке. Мор, Сакстон, Джепсон** (Mixing in laminar-flow systems. Mohr W. D., Saxton R. L., Jepson C. H.), Industr. and Engng. Chem., 1957, 49, № 11, 1855—1856 (англ.)

В промышленной практике иногда возникает необходимость смешения вязких жидкостей (Ж), в отношении которых неприменимы обычные методы, основанные на турбулизации Ж. В таких случаях неоднородная смесь Ж, движущаяся ламинарно, подвергается воздействию сдвигающего усилия, что приводит к возникновению напряжений сдвига между отдельными слоями Ж и «растиранию» частиц одной Ж в массе другой. Рассмотрен процесс смешения двух вязких Ж, одна из которых содержится в значительно бо́льшем кол-ве, а другая первоначально беспорядочно распределена в массе первой в виде частиц кубич. формы. Предполагается, что смешение обусловлено только действием сдвигающего усилия и не осложнено побочными явлениями (растворимостью, диффузией, уменьшением мол. веса). В результате «растирания» частиц Ж, присутствующей в меньшем кол-ве, в смеси образуются чередующиеся слои двух различных Ж, причем расстояние r между ближайшими слоями одной и той же Ж является мерой полноты смешения: чем меньше r, тем лучше смешаны Ж. В предельном случае $r \to 0$ и достигается совершенное смешение. Теоретически выведено ур-ние, определяющее значение r в зависимости от размера исходных частиц Ж, содержащейся в меньшем кол-ве, вязкости обеих Ж и величины сдвигающего усилия.

Ю. Петровский

21685. **Смешение вязких ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Ли, Финч, Вулидж** (Mixing of high viscosity newtonian and noo-newtonian fluids. Lee R. E., Finch C. R., Wooledge J. D.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1849—1854 (англ.)

Исследован процесс смешения вязких ньютоновских и неньютоновских жидкостей (Ж) при помощи различных турбинных мешалок. Опытная установка состояла из стеклянного цилиндрич. сосуда диам. 150, 250 или 560 *мм*, расположенного на горизонтальном круглом вращающемся диске; турбинное колесо мешалки диам. D = 75, 125, 150 и 350 *мм*, укрепленное на вертикальном валике электродвигателя, погружалось в смешиваемые Ж и приводилось во вращение. По окружности диска расположен желобок, в котором размещалась гибкая проволока, охватывающая его и создающая тормозящее действие под влиянием уравновешивающего груза; такое устройство обеспечивало измерение мощности. Опыты проводились при смешении полистирола с мол. в. 250 000 (неньютоновская Ж) с этилбензолом при различных соотношениях (10—50% полистирола), а также при смешении поли-α-метилстирола и кукурузного сиропа (вязкие ньютоновские Ж). Переменные изменялись в следующих пределах: число оборотов мешалки N = = 40 ÷ 1600 *об/мин.*; вязкость жидкостей μ = 29 ÷ ÷ 86 000 *спуаз*; уд. в. ϱ = 0,97 ÷ 1,376 *г/см*^{3}. Опытные данные представлены графически в форме зависимости безразмерного критерия мощности $[P \cdot g/(D^5 \cdot N^3 \cdot \varrho)]$ от критерия Рейнольдса $\mathrm{Re} = D^2N\varrho/\mu$ (здесь P — затрачиваемая мощность, g — ускорение силы тяжести). Для исследованных ньютоновских Ж получено хорошее соответствие с выводами Раштона и др. (Rushton J. H., Costich E. W., Everett H. J., Chem. Engng. Progr., 1950, 46, 395, 472). Р-ры полистирола в этилбензоле при небольших напряжениях сдвига ведут себя как ньютоновские Ж, но в области высоких напряжений сильно отличаются от них. Исследовано влияние ряда переменных на величину затрачиваемой мощности (числа перегородок в сосуде, числа турбинных колес, уровня их размещения и диаметра). Для оценки качества перемешивания проведены опыты с добавлением красящего в-ва, которое вводилось по оси мешалки на расстоянии 25 *мм* от колеса; при этом фиксировалось время, необходимое для равномерного распределения красящего в-ва в объеме Ж. Для определения требуемой мощности приведено эмпирич. ур-ние: $(PD)^{113} = K^1 \cdot \mu$, где $K^1 = \mathrm{Re}[N/(g\varrho^2)]^{1/6}$.

Ю. Петровский

21686. **Изучение процесса перемешивания. Сообщение 1. Определение интенсивности работы мешалок при размешивании взвесей. Павлушенко И. С., Костин Н. М., Ячкула Б. Н. Сообщение 2. Определение скорости движения жидкости в аппарате с пропеллерной мешалкой. Костин Н. М., Павлушенко И. С.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 118—130, 131—144

1. На основе анализа явления осаждения частиц твердой фазы (ТФ) в жидкости в аппаратах с мешалками предложено интенсивность работы мешалок (М) при размешивании взвесей характеризовать определяющим числом оборотов М (n_0), при котором аксиальная составляющая скорости потока обеспечивает подъем ТФ, и, следовательно, обеспечивается равномерное распределение ТФ в жидкой фазе. Эффективность М предложено характеризовать мощностью, потребляемой М при n_0. Методом анализа размерностей получена критериальная зависимость для n_0, указывающая направление исследования перемешивания взвесей. Эксперим. исследованием перемешивания

взвесей в гладкостенном сосуде при работе двухъярусной плосколопастной М с углом наклона лопастей 45°, трехъярусной того же типа и рамной М определена возможность установления величины n_0. Опыты проведены на системах, в которых в качестве ТФ служили апатит и кварцевый песок, а жидкой — глицерин, серная к-та 68% и CCl_4.

2. Методом анализа размерностей получено критериальное ур-ние, выражающее зависимость линейной скорости жидкости w, *м / сек*, от числа оборотов n, 1 / *сек*, диаметра сосуда D, *м*, диаметра винта $d_м$, *м*, расстояния r, *м*, от оси вращения до точки, в которой определяется скорость, плотности жидкости ρ_c, *кг сек² / м⁴*, и вязкости жидкости μ, *кг сек / м²*, имеющее следующий вид: $K_\omega = c\,\mathrm{Re}_ц^{-h}\,\mathrm{Fr}_ц^{-q}\,\Gamma_1^{\,p}\,\Gamma_2^{\,l}$, где $K_\omega = \omega / (nd_M)$ — критерий скорости, $\mathrm{Re}_ц = \rho_c n d_м^2 / \mu$ — центробежный критерий Рейнольдса, $\mathrm{Fr}_ц = n^2 d_м / g$ — центробежный критерий Фруда, g — ускорение силы тяжести, *м / сек²*, c, h, q, p, l — опытные коэф. Используя шаровой зонд, измерены скорости потока в различных точках сосуда и ее составляющие (аксиальная, тангенциальная и радиальная) при перемешивании пропеллерными мешалками воды, р-ра глицерина и CCl_4 в гладкостенном сосуде. В процессе исследования n изменялось от 75 до 700 *об / мин*, $D = 300$ *мм*, $d_м = 75$, 100 и 150 *мм*. В результате обработки опытных данных для исследованной зоны ($0{,}25\,D < r < 0{,}45\,D$) определены следующие значения коэф.: $c = 0{,}26$; $h = -0{,}15$; $q = 0$; $p = -0{,}8$ и $l = -0{,}6$. М. Панфилов

21687. **Перемешивание слоя ионообменных смол в колонне.** **Я н о, Ю к а в а, Н о м у р а** (式イオン交換塔における樹脂の混合について。矢野武夫, 湯川正文, 野村稔), 工業化學雜誌, Koгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 364—368 (японск.)

Изучалось перемешивание потоком воздуха анионообменных и катионообменных смол (Duolite C-20 или A-41 и Dowex-50 или -2) в колонне. Определялось влияние скорости потока воздуха, продолжительности перемешивания, диаметра колонны, высоты водн. слоя и слоя ионообменных смол и способа подачи воздуха. Установлено, что для указанных смол оптимальными условиями перемешивания являются: диаметр колонны > 50 *мм*; высота слоя смолы 50 *см*; скорость воздуха 0,6 *л/см² мин* при давл. 375 *мм* рт. ст.; высота водн. слоя — для смол Duolite 60 *мм*, для смол Dowex 10 *мм*; продолжительность перемешивания 3—5 мин. Наилучшим оказался способ подачи воздуха с помощью 4 трубок, расположенных по спирали. Приведена схема лабор. установки. В. Иоффе

21688. **Месильные машины.** **В и т т е н б е р г е р** (Kneter. W i t t e n b e r g e r W a l t e r), Chem. Labor und Betrieb, 1957, 8, № 7, 289—293 (нем.)

Рассмотрены конструкции некоторых месильных и перемешивающих машин, применяемых для обработки пастообразных и сыпучих материалов. В. Гриншпун

21689. **Высота всасывания для дозирующих насосов.** Х е ф л е р (Figure NPSH for proportioning pumps. H e f l e r J o h n R.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 6, 161—169 (англ.)

Рассмотрен упрощенный метод расчета наибольшей достижимой высоты всасывания (ВВ) для поршневых насосов. При выводе расчетных ур-ний для определения ВВ принималось во внимание только максим. падение давления, имеющее место в момент, когда поршень насоса движется с максим. скоростью. Приведены ур-ния для насосов одинарного и двойного действия, отдельно для ламинарного и турбулентного режимов. В. Реутский

21690. **Теория паровых эжекторов для получения вакуума.** **Ф а з о л и** (Teoria degli eiettori a vapore nella formazione del vuoto. F a s o l i U g o), Termotechnica, 1957, 11, № 9, 465—472 (итал.)

21691. **Скользящие кольцевые уплотнения для центробежных насосов в химической промышленности.** **Ш а ф ф е р** (Gleitringdichtungen für Kreiselpumpen der chemischen Industrie. S c h a f f e r R u d o l f), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 4, 241—249 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны различные конструкции кольцевых уплотнений. Рассмотрены гидравлич. и механич. явления, имеющие место в уплотняющей щели, а также влияние точности изготовления и материала колец на качество работы уплотнений. Приведены данные о расходе уплотняющей жидкости, потере мощности, влиянии т-ры, давления и свойств транспортируемой жидкости на продолжительность службы уплотнений. В. Гриншпун

21692. **Нестационарная теплопроводность.** **Л е й т н е р** (Nichtstationäre Wärmeleitung. (Lösung durch Parabelverfahren). L e i t n e r A.), Allgem. Wärmetechnik, 1956, 7, № 5-6, 112—121 (нем.)

Рассмотрен процесс распространения тепла в пластине конечной толщины при подводе тепла с одной или обеих сторон. Температурное поле в пластине определено приближенным методом, как степенная функция с изменяющимся показателем степени. Разобраны случаи распределения т-ры в пластине при постоянном кол-ве подводимого тепла в единицу времени к единице поверхности, а также при постоянном градиенте т-ры по времени на поверхности пластины. Начало см. РЖХим, 1957, 62675. Э. Нигин

21693. **Применение способа конечных разностей для решения уравнений теплопроводности, в частности вблизи поверхностей с конвективной теплоотдачей.** **Э л р о д** (New finite-difference technique for solution of the heat-condution equation, especially near surfaces with convective heat transfer. E l r o d H. C., J r), Trans. ASME, 1957, 79, № 7, 1519—1525. Discuss., 1525—1526 (англ.)

21694. **Теплоотдача к движущейся по трубе смеси газа и твердых частиц.** **Ф е р б е р, М о у р л и** (Heat transfer to flowing gas-solids mixtures in a circular tube. F a r b a r L e o n a r d, M o r l e y M o r g a r J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 7, 1143—1150 (англ.)

Исследована теплоотдача к смеси алюмосиликатного катализатора (I) и воздуха, движущейся в трубе с внутренним диам. 5 *мм* и длиной 840 *мм*. Коэф. теплоотдачи α к смеси быстро возрастает с увеличением отношения расхода I к расходу газа ($G_{тв} / G_г$) при $G_{тв} / G_г > 1$. Меньшая степень зависимости α от $G_{тв} / G_г$ для более высоких скоростей потока указывает на влияние I как на граничный слой, так и на теплоемкость смеси. При $G_{тв} / G_г \leqslant 1$ существует переходная область, в которой на теплоотдачу оказывает влияние в основном рост теплоемкости смеси. При постоянной скорости потока газа отношение увеличения т-ры I к увеличению т-ры газа ($\Delta t_{тв} / \Delta t_г$) — величина постоянная и не зависит от $G_{тв} / G_г$. Величина $\Delta t_{тв} / \Delta t_г$ уменьшается с увеличением скорости газа или уменьшением времени пребывания частиц I в теплообменнике. М. Панфилов

21695. **Исследование теплоотдачи при конденсации фреона-22.** **С о к о л о в а Е.**, Холодильная техника, 1957, № 3, 71—75

Экспериментально исследована теплоотдача при конденсации фреона-22 на одиночных горизонтальных медных и стальных гладких и ребристых трубках. Внутренний диаметр труб $d = 14 \div 20$ *мм*, диаметр по основанию

ребер $d_0 = 18 \div 23$ *мм*, шаг и высота ребер ~ 2 *мм*, толщина их у основания и вершины 1,6 и 0,5 *мм*. Опыты проводились при т-рах конденсации $t_к$ 30, 40 и 50°. Наблюдения показали, что во всех опытах поверхность труб покрывалась сплошной пленкой жидкости, причем, когда тепловая нагрузка превышала 7000 *ккал / м² час* для гладких труб и 14 000 *ккал / м² час* для ребристых, движение пленки жидкости приобретало волнистый характер. Опытные данные по теплоотдаче выражаются критериальным ур-нием $Nu = 0{,}72\ C\,(Ga \cdot Pr \cdot K)^{0{,}25}$, где Ga — критерий Галилея, Pr — критерий Прандтля, K — критерий конденсации. При вычислении критериев за определяющий геометрич. размер принят d_0, за определяющую т-ру — средняя арифметич. между т-рами $t_к$ и основной поверхности (у основания ребер) t_0, $\Delta t = t_к - t_0$. Для медной трубы $C = 2{,}27$, для стальной $C = 1{,}93$. Кол-во передаваемого тепла для ребристой трубы увеличивается в 2 раза по сравнению с гладкой трубой без существенного увеличения размеров.

А. Ровинский

21696. **Теплоотдача при кипении недогретой воды в трубках. Аладьев И. Т., Додонов Л. Д., Удалов В. С.**, Теплоэнергетика, 1957, № 9, 64—67, 2 (рез. англ.)

Экспериментально исследована теплоотдача при кипении недогретой воды в стальных вертикальных трубках диам. 8,2 и 15 *мм*. Опыты проводились при давл. $P = 1 \div 181$ *ата*, тепловых потоках $q = (0{,}5 \div 4) \cdot 10^6$ *ккал/м² час*, скоростях циркуляции $w = 0{,}5 \div 10$ *м/сек* и разностями между т-рой кипения воды и т-рой недогретой воды 1—140°. Нагревание труб осуществлялось пропусканием через них постоянного тока. Т-ра жидкости $t_ж$ измерялась термопарами, установленными до и после трубки. Т-ра стенки трубы измерялась термометром сопротивления. Установлено влияние на т-ру стенки P, q, w, $t_ж$. Указано, что в области слабого кипения, а также в области теплообмена при наличии однофазной жидкости эксперим. данные описываются ур-нием М. А. Михеева (Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1952, № 10) с погрешностью 15—20%.

Р. Артым

21697. **Обобщение данных по критическим тепловым нагрузкам при кипении жидкостей, нагретых до температуры кипения. Розенау, Гриффит** (Correlation of maximum-heat-flux data for boiling of saturated liquids. Rohsenow Warren, Griffith Peter), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 18, 47—49 (англ.)

На основе представления о переходе пузырькового кипения в пленочное, вследствие слияния паровых пузырей на поверхности нагревания, получен критерий кризиса кипения $q_{кр} / (\rho_2 r f D_0)$, где $q_{кр}$ — крит. тепловая нагрузка; ρ_2 — плотность пара; r — теплота испарения; f — частота отрыва пузырей; D_0 — отрывной диаметр пузыря. В результате обработки опытных данных ряда авторов по крит. тепловым нагрузкам при кипении жидкостей установлено обобщенное ур-ние $q_{кр}/(\rho_2 r) = 43{,}59\,[(\rho_1 - \rho_2)/\rho_2]^{0{,}6}$ *м / час*, где ρ_1 — плотность жидкости. Величина fD_0 предполагалась одинаковой для всех жидкостей и была опущена. Полученное ур-ние описывает эксперим. данные с максим. отклонением $\pm 11\%$.

Р. Артым

21698. **Теплопередача в слоях насадки. Колдербанк, Погорский** (Heat-transfer in packed beds. Colderbank P. H., Pogorski L. A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 3, 195—207 (англ.)

Исследована теплопередача от стенки к слою насадки, обдуваемой воздухом с весовой скоростью G. Опыты проводились в медных трубах диам. $D = 50 \div 125$ *мм*, обеспечивающих хорошую теплопроводность в аксиальном направлении; трубки нагревались электрич. спиралью, теплоизолировались и поддерживались при постоянных т-рах от комнатной до 200°. В качестве насадки применялись силитовые цилиндрики с диам. $d = 3{,}2$ и 6,3 *мм*, а также алундовые шарики с $d = 6{,}3$ и 12,7 *мм*. Исследование охватывает область значений модифицированного критерия Рейнольдса $Re_m = Ga^{0{,}5}/\mu$ до 7500, где a — поверхность одной гранулы насадки и μ — вязкость воздуха. Полученные значения общего эквивалентного коэф. теплопроводности λ_e выражаются ур-нием $\lambda_e - \lambda_0 = 0{,}00066\,(D/d)^{0{,}5},\ Re_m^{0{,}69}$, *ккал/м час град*, где λ_0 — статич. теплопроводность слоя. Эффективный коэф. теплопроводности слоя может быть определен по ур-нию: $\lambda_c = 0{,}297 + 0{,}00137\ Re_m$. Значения коэф. теплоотдачи от стенки к слою насадки h_W выражаются ур-нием $h_W \cdot d / \lambda = 3{,}6\,(dG / \mu \cdot \eta)^{0{,}365}$, где λ — коэф. теплопроводности воздуха и η — доля свободного объема слоя.

А. Ровинский

21699. **Образование тумана и расчет охлаждаемых конденсаторов и абсорберов. Гарднер** (Fog formation and the design of cooler-condensers and cooler-absorbers. Gardner C. G.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 6, 296—301 (англ.)

На основе аналогии между процессами конденсации паров из паро-газовых смесей и абсорбции паров пленкой жидкости, стекающей по охлаждаемой поверхности, разработана методика расчета охлаждаемых конденсаторов и абсорберов. Рассмотрено явление образования тумана в массе паро-газовой смеси и показано, что его возникновение определяется условиями в пограничной пленке вблизи охлаждаемой поверхности.

А. Ровинский

21700. **Тепловой и материальный баланс выпаривания. Хассетт** (Evaporator heat balance and material calculations. Hassett N. J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 478—483 (англ.)

Предложен упрощенный, но достаточно точный метод расчета выпарных аппаратов; приведена примерная схема расчета трехступенчатой выпарной установки.

Н. Кондуков

21701. **Расчет монокорпусной выпарной установки. Хассетт** (Multiple effect evaporator calculations. Hassett N. J.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 389, 331—337 (англ.)

Предложен метод расчета многокорпусной выпарной установки, основанный на ур-ниях материального и теплового балансов и отличающийся тем, что кол-во тепла, передаваемого в каждом корпусе, рассматривается как состоящее из двух частей: 1) тепла, передаваемого в процессе изотермич. конденсации и испарения; 2) разности между кол-вами тепла, передаваемого в реальном и изотермич. процессе. Применение выведенных ур-ний иллюстрируется численными примерами; погрешность вычислений по предложенному методу не превышает 5%.

В. Коган

21702. **Погружные испарители. Остин** (Submerged combustion evaporators. Austin J.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 9, 490—494 (англ.)

В выпарном аппарате (ВА) ниже уровня р-ра устанавливается горелка в виде вертикального цилиндра, открытого внизу. В горелку под необходимым давлением подаются горючее и воздух; продукты сгорания выходят из-под нижней кромки цилиндра, барботируют через слой р-ра и удаляются из ВА вместе с паром. При такой системе нагревания р-ра достигается: а) совершенное перемешивание р-ра; б) высокие тепловые нагрузки ВА благодаря большой поверхности газовых пузырей, большой разности т-р и высокому

значению коэф. теплоотдачи при большой относительной скорости газа и жидкости; в) более полное использование тепла, так как разность между т-рами отходящих газов и р-ра может быть снижена до 1°; г) отходящие продукты сгорания смешиваются с паром над р-ром и уменьшают его парц. давление, что приводит к уменьшению т-ры кипения на 10—20° и, следовательно, к еще более полному использованию тепла; д) при работе погружных газовых горелок избыток воздуха против стехиометрич. соотношения может не превышать 5—10%, что приводит к увеличению т-ры газов и уменьшает потери тепла с отходящими газами до 4% от теплотворной способности топлива. Погружные испарители удобны при выпаривании агрессивных жидкостей, напр. к-т, так как здесь полностью избегается теплопередающая поверхность. Интенсивная циркуляция р-ра приводит к существенному уменьшению отложения твердых осадков, а отсутствие поверхностей сложного профиля облегчает удаление выпавших осадков из аппарата. Рассмотрены схемы ВА и погружных горелок, а также приведены некоторые технич. данные о действующих ВА с погружными горелками. А. Ровинский

21703. **Установки для быстрого получения льда.** **Бильбушевич** (The rapid-ice manufacturing system. A review of eight years' development work. Wilbushewich Eugen), Mod. Refrig., 1957, 60, № 715, 407—410 (англ.)

Обзор за 8 лет. Г. Фонарева

21704. **Скорости термического разложения $CHClF_2$ и CF_2Cl_2.** **Нортон** (Rates of thermal decomposition of $CHClF_2$ and CF_2Cl_2. Norton Francis J.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 9, 33, 34, 62, 63 (англ.)

Измерена скорость термич. разложения фреона-12 (CF_2Cl_2) и фреона-22 ($CHClF_2$) в области т-р 175—570°. Опыты проводили в кварцевой ампуле, заполненной исследуемым хладагентом, запаянной и размещенной в термостатированной печи; ампула микрокапиллярной трубкой сообщалась с системой вакуумных насосов через камеру масс-спектрометра, который регистрировал конц-ию в отсасываемом газе SiF_4, образующегося при соединении F — продукта разложения фреона, с Si, содержащемся в кварцевой оболочке ампулы. Исследовано также влияние различных материалов, встречающихся в холодильных машинах, на скорость разложения фреонов. Найдено, что скорость разложения фреонов в присутствии кварца или чистых металлов ничтожна, но наличие окислов Fe и Cu резко ускоряет их термич. разложение. А. Ровинский

21705. **Тепло- и массообмен для влажных газов. I.** **Бошнякович** (Wärme- und Stoffaustausch bei feuchten Gasen (I). Bošnjaković F.), Kältetechnik, 1957, 9, № 9, 266—270 (нем.; рез. англ., франц.)

Описывается метод расчета массо- и теплообмена между влажным газом и охлаждаемой стенкой с помощью диаграммы Молье (теплосодержание — влагосодержание), который применен к решению ряда практич. задач — процессов увлажнения воздуха и испарения. В. Коган

21706. **Массо- и теплообмен при наличии единичных шарообразных и цилиндрических тел при малых числах Рейнольдса.** **Фридлендер** (Mass and heat transfer to single spheres and cylinders at low Reynolds numbers. Friedlander S. K.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 1, 43—48 (англ.)

Рассмотрены процессы массо- и теплообмена на основе теории пограничного слоя в предположении распределения скорости в нем согласно ур-ниям Навье-Стокса. Критерий Нуссельта (Nu) для теплообмена с шаром в этом случае является функцией только критерия Пекле (Pe). При $Pe > 10^3$ справедливо ур-ние $Nu = 0{,}89\ Pe^{1/3}$, при $Pe \leqslant 1$ аналитич. решение дает $Nu = (4/Pe)\ln[1/(1 - Pe/2)]$, а при $Pe < 10^{-1}$ $Nu \simeq 2$. Эксперим. величины на 10—40% превышают теоретич. расчетные значения. Теплообмен с единичным цилиндром определяется ур-нием $Nu = 1{,}035 \{Pe \simeq [2(2{,}00223 - \ln Re)]\}^{1/3}$ при $Re < 10^{-3}$. При больших значениях Re решение ур-ний производится численным интегрированием, что дает, напр., $Nu = 0{,}557\ Pe^{1/3}$ при $Re = 10^{-1}$. Теоретич. расчеты для малых значений Re не могут быть сопоставлены с эксперим. данными ввиду отсутствия последних, но хорошо подтверждаются для больших чисел Re. Э. Нигин

21707. **К расчету массопередачи в сплошных набухающих пленках высокомолекулярных соединений.** **Алявдин Н. А.,** Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 66—78

Показано, что ур-ния, выражающие законы Фика и Генри, не могут применяться для расчета диффузионных процессов в набухающих сплошных пленках высокомолекулярных соединений. Для этих процессов предложено ур-ние: $Q = [mr\,D' \cdot H'^{m+n}] \cdot [P_{ср}^{nr+mr-1}] \cdot [(P_1 - P_2) / F\tau/l]$, где Q — кол-во передаваемого в-ва; P_1 и P_2 — давление его паров по обе стороны пленки; $P_{ср}$ — среднее давление паров; D' — коэф. диффузии; l — длина пути диффузии; F — поверхность через которую происходит диффузионный процесс; τ — время; H' — константа в ур-нии, выражающем зависимость давления от конц-ии $C = H'P^r$; значения n, m и r — постоянные. Константа n для идеальных р-ров равна нулю, а константа $m = 1$. Данные по диффузии паров воды через пленки из различных пластмасс подтвердили пригодность предложенных расчетных ур-ний. В. Коган

21708. **О переносе вещества между двумя его фазами.** **Руккенштейн** (Despre transportul de materie între două faze. Ruckenstein E.), Comun. Acad. RPR, 1956, 6, № 3, 405—411 (рум.; рез. русск., франц.)

Рассмотрена теория пленочной ректификации бинарной смеси в полой вертикальной трубке, учитывающая, в отличие от ранее выполненного исследования (РЖХим, 1957, 62695), сопротивления как в паровой, так и в жидкой фазах. Б. Брук

21709. **Аналитический метод расчета теоретического числа ступеней при разделении бинарных смесей.** **Кущенко В. С.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 92—117

Предложен метод расчета числа теоретич. ступеней n в противоточных процессах разделения бинарных смесей (ректификации, адсорбции, экстракции). Дано аналитич. решение для случая, когда в данном интервале конц-ий равновесная и рабочая линии выражаются прямыми. При этом $n = \lg\{1 - [(K_1 - K)/K_1][(X_0 - X_n)/(X_0 - X_1)]\} / \lg K/K_1$, где K и K_1 — угловые коэф. прямых равновесия и рабочих конц-ий; X_0 и X_n — начальная и конечная конц-ии одной из фаз и X_1 — конц-ия исходной смеси. Если равновесная линия отображается кривой, то n определяется заменой кривой равновесия в интервале $X_0 - X_n$ эквивалентной прямой, которая дает такое же число ступеней изменения конц-ии. Описываются различные способы нахождения эквивалентной прямой. В. Коган

21710. **Ректификация смеси метанол-этанол-вода на колонне непрерывного действия.** **Аэров М. Э., Мотина Г. Л., Потарин М. М.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 7, 1100—1103

Изучена ректификация смесей метанола, этанола и воды на лабор. ректификационной колонне непрерывного действия с 20 решетчатыми тарелками с опреде-

лением распределения конц-ий по высоте колонны. Отмечается, что этанол в исчерпывающей части колонны является низкокипящим, а в укрепляющей части — высококипящим компонентом. Опытные данные по распределению конц-ий по высоте колонны удовлетворительно согласуются с расчетными по фазовым соотношениям данной тройной смеси.

В. Коган

21711. Пути снижения расхода пара при перегонке. Стабников В. Н., Пром. энергетика, 1957, № 5, 14—18

Описаны возможные методы экономии пара при перегонке: объединение выпарного аппарата с ректификационным (нагревание куба вторичным паром); многоступенчатая ректификация с применением теплового насоса и эжекторов.

З. Хаимский

21712. Колонны с орошаемой насадкой. Ватараи (灌液充塡反應塔について. 渡會正三), 最近の化學工業, Сайкин-но кагаку когаку, 1955, Токио, 1955, 67—84 (японск.)

21713. Физическая химия молекулярной перегонки. IX, X, XI. Диас Роман, XII. Марин-Горрис, Рамос-Гарихо, Фернандес-Бьярхе (Fisicoquimica de la destilacion molecular. IX, X, XI. Díaz Román, XII. Marín-Górriz A., Ramos-Garijo R., Fernández-Biarge), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1956, B52, № 1, 5—12, 13; № 2, 73—76, 77,—84 (исп.; рез. англ.)

[Chem. Abstr., 1956, 50, 13, 9109a, b; 19, 13525 b, c.]

IX. Коэфф. испарения K_e для бутилстеарата и дибутилфталата составляет 1±0,1 в пределах т-р 60—120°. Применялся аппарат для мол. дистилляции со стекающей пленкой. Величина K равна приблизительно 1 при условии непрерывного обновления поверхности. Давления паров, вычисленные по скоростям дистилляции при $K_e = 1$, согласуются с соответствующими значениями, вычисленными по ур-нию Клаузиуса — Клайперона.

X. Выведено ур-ние для скорости испарения мало летучего компонента из его смеси со значительно менее летучим растворителем в стекающей пленке. Принято во внимание изменение конц-ии летучего компонента на границе раздела жидкость — пар, обусловленное диффузией в направлении к этой границе и испарением с последней. Теория проверена на основании данных, полученных при дистилляции бутилстеарата и дибутилфталата из смеси их с особо нелетучим компонентом оливкового масла (мол. фракция эфира составляет около 0,2). Данные по скоростям дистилляции в зависимости от т-ры очень хорошо соответствуют теории для бутилстеарата (80—120°), но заметно отклоняются при более низких т-рах (< 90°) для дибутилфталата (60—100°). Отклонения объясняются отличием свойств р-ров от свойств идеальных р-ров.

XI. Ранее выведенное ур-ние применено для вычисления скоростей испарения стеариновой, олеиновой, пальмитиновой, миристиновой и лауриновой к-т из некоторых растворителей. Расхождение между вычисленными и эксперим. скоростями объяснено отклонениями свойств р-ров от свойств идеальных р-ров.

XII. Выведено ур-ние, которое позволяет вычислить кривые выделения в-в в аппарате для молекулярной дистилляции со стекающей пленкой даже при условии полного удаления летучего в-ва из р-ра. См. РЖХим, 1957, 18458.

R. Nelson Smith

21714. Абсорбция образующимися каплями и струями жидкости. Яно, Каваи (液滴生成時のガス吸收—炭酸ガス—水系. 矢野武夫, 河合健次郎), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 7, 413—419 (японск.; рез. англ.)

Проведено эксперим. изучение процесса абсорбции CO_2 образующимися каплями и струями воды. Капли получались при помощи спец. стеклянного сопла, помещенного в абсорбционный сосуд. Изменением диаметра выходного отверстия сопла изменялся диаметр капли; время образования капли изменялось от 0,5 до 6,0 сек и т-ра от 20 до 50°. Полученные данные по абсорбции каплями выражены ур-ниями: для времени образования капли < 3 *сек*: $Sh = 0{,}60\ (d/d_1)^{-1{,}15} Re_L^{0{,}8} Sc^{1/2}$; для времени образования капли > 3 *сек*: $Sh = 1{,}65\ (d/d_1)^{-0{,}5} Re_L^{1/2} Sc^{1/2}$. Данные по абсорбции струей выражены ур-нием: $Sh = 2{,}0\,(1 + 0{,}276\, Re_L^{1/2} Sc^{1/2})$, где $Sh = k_L d/(D$ — критерий Шервуда; k_L — общий коэф. массопередачи в *см/сек*, d — диаметр капли в *см*, D_L — коэф. диффузии в *см²/сек*; d_1 — диаметр отверстия сопла в *см*; $Re_L = dV_{in}\rho/\mu$, ρ — плотность воды в *г/см³*, μ — вязкость воды в *г/см·сек*, V_{in} — величина, эквивалентная скорости: $V_{in} = 2d^3 / (3d_1^2 t_f)$; t_f — время образования капли в *сек*, Sc — критерий Шмидта.

С. Крашенинников

21715. Определение плотности орошения в промышленных аппаратах. Апахов И. А., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 138—139

Для определения плотности орошения в различных точках абсорбционных башен через люки в крышке башен на проволоке быстро погружается цилиндр с калиброванным верхним отверстием и включается секундомер. По истечении определенного промежутка времени τ цилиндр также быстро извлекается и измеряется кол-во находящейся в нем жидкости V. Плотность орошения G подсчитывается по ур-нию $G = V/(F\tau)$, где F — площадь отверстия в верхней части цилиндра.

А. Ровинский

21716. Общие принципы дегазации жидкостей под вакуумом при комнатной температуре. Желе (Généralités sur le dégazage sous vide à température ambiante. Geller R.), Vide, 1957, 12, № 69, 194 (франц., англ.)

21717. Влияние концентрации при отделении ионов от недиссоциирующих веществ с применением рециркуляции. Симпсон, Бауман (Concentration effects of recycling in ion exclusion. Simpson D. W., Bauman W. C.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 9, 1958—1962 (англ.)

21718. Расчет экстракции в системе жидкость — жидкость. Эллис (Equilibrium liquid — liquid extraction calculations. Ellis S. R. M.), Industr. Chemist, 1956, 32, № 380, 434—437 (англ.)

Изложен метод расчета процесса непрерывной экстракции в системе жидкость — жидкость, основанный на применении модифицированной диаграммы Поншона — Савари (РЖХим, 1957, 67986). Приведен пример определения числа теоретич. ступеней при извлечении ацетона из эквимолярного водн. р-ра с помощью 1,1,2-трихлорэтилена. Результаты расчета, выполненного с применением модифицированной диаграммы, хорошо согласуются с результатами расчета ступенчатым методом.

Ю. Петровский

21719. Скорость экстракции при образовании капель. Уэяма, Кида (滴生成時の抽出. 上山惟恒, 木田治之), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 4, 188—193 (японск.; рез. англ.)

Исследовались системы: бензол — уксусная к-та — вода и нормальный бутиловый спирт — вода. Процесс экстракции проводился как из сплошной фазы в каплю, так и наоборот. Диаметр выходного отверстия d_N составлял 0,053—0,303 *см*. Полученные результаты выражены критериальным ур-нием: $Sh = \beta\ Re^{0{,}96} \cdot Sc^{0{,}66}$.

Здесь: $Sh = k\cdot\overline{d}_p/D$ — критерий Шервуда; $Re = 4\rho_d u_v/(\pi\mu_d d_p)$ — критерий Рейнольдса; $Sc = \mu/(\rho D)$ — критерий Шмидта (k — пленочный коэф. массопередачи (*см/сек*); $\overline{d}_p$ — средний диаметр капли (*см*); D — коэф. диффузии (*см²/сек*); ρ — плотность (*г/см³*); U_v — расход дисперсной фазы (*см³/сек*); μ — вязкость (*пуаз*); β — коэф., несколько зависящий от d_N. Индекс d означает дисперсную фазу). К. Сакодынский

21720. **Исследование работы струйного экстрактора (применительно к экстракции пенициллина). Кафаров В. В., Жуковская С. А.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 5, 23—32

Исследована гидродинамика и массопередача в струйном экстракторе. Для расчета гидродинамич. характеристик струйных экстракторов предложены ур-ния при $Re < 14\,000$; $Eu\,[Ld_{вн}/(d'_{вн})^2]^{0,74} = 2,35\,Re^{-0,264}$ (1); при $Re > 14\,000$; $Eu\,(Ld_{вн}/(d'_{вн})^2]^{0,74} = 1,85$ (2); где L — высота экстрактора, *м*; $d_{вн}$ — диаметр выходного отверстия сопла, *м*; $d'_{вн}$ — диаметр отверстия подсоса, *м*. Зависимость между коэф. подсоса, геометрич. характеристикой струйного экстрактора и расходом рабочей жидкости имеет вид: $q_{пр}\,[F_1/(F_2 - F_3)]^{0,5}(\gamma_n/\gamma_{б.\,а})^{0,5}(d_д - d_{вн}')/L = 2,62\,V_р^{-0,586}$ (3), где $q_{пр}$ — предельный коэф. подсоса; F_1 — площадь выходного отверстия сопла; F_2 — площадь начального сечения камеры смещения; F_3 — площадь сечения сопла по наружному диаметру; γ_n — уд. вес подсасываемой жидкости; $\gamma_{б.\,а}$ — уд. вес бутилацетата; $V_р$ — расход рабочей; жидкости; $d_д$ — диаметр сопла у выхода. Основные определяющие размеры струйного экстрактора $d_{вн}$ и $d'_{вн}$ при известных значениях $q_{пр}$, $V_р$ и потере напора в эжекторе находятся при совместном решении ур-ний (1), (3) и (2), (3). Эффективность работы струйных экстракторов оценивалась по величине к. п. д. Установлено, что при достаточной скорости рабочего потока (скорость истечения активной жидкости из сопла >13 *м/сек*) к. п. д. для всех систем составляет 100% в широком интервале значений коэф. подсоса q. Исследована зависимость коэф. массопередачи от q для разных режимов истечения активной жидкости. Оказалось, что струйный экстрактор обеспечивает получение высокого значения коэф. массопередачи. Для проведения опытов использован ряд систем, в том числе и система вода — пенициллин — бутилацетат. К. Сакодынский

21721. **Межфазное сопротивление, наблюдаемое при экстракции уранилнитрата в системе жидкость — жидкость. Льюис** (An interfacial barrier observed during liquid-liquid extraction of uranyl nitrate. Lewis J. B.), Nature, 1956, 178, № 4527, 274—275 (англ.)

Исследован процесс переноса уранилнитрата в обоих направлениях между водой и одним из 3 р-рителей: дибутилкарбитолом, метилизобутилкетоном и трибутилфосфатом (последний применялся в виде 20%-ного р-ра в керосине, C_6H_6 и CCl_4). Аппаратура и методика измерений описаны ранее (РЖХим, 1957, 65261). Проведенные опыты показывают, что в начальной стадии переноса уранилнитрата межфазовое сопротивление не проявляется в значительной степени; затем во время опыта скорость переноса заметно падает, достигая в ряде случаев 1/5 начальной величины. С. Бык

21722. **Экстракция в системе жидкость — жидкость.** Часть III. **Расчеты процессов экстракции в системе жидкость — жидкость. Часть IV. Непрерывная противоточная экстракция при постоянном флегмовом числе. Часть V. Непрерывная противоточная экстракция при переменных потоках растворителей. Эллис, Фрешуотер** (Liquid — liquid extraction. Part III. Liquid — liquid extraction calculations. Part IV. Continuous countercurrent extraction at constant reflux ratio. Part V. Continuous countercurrent extraction with varying molal overflow. Ellis S. R. M., Freshwater D. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 10, 369—371; № 11, 410—412; № 12, 445—449 (англ.)

III. Изложен метод графо-аналитич. расчета одноступенчатой периодич. экстракции в системе жидкость — жидкость с использованием треугольной диаграммы и графика, подобного диаграмме Мак-Кеба и Тиле. В некоторых случаях осуществляется последовательный ряд операций периодич. экстракции с подачей рафината из одного аппарата в следующий и с подачей в каждый из серии экстракторов чистого р-рителя. Показано применение треугольной диаграммы и диаграммы Мак-Кеба и Тиле к расчету такого процесса экстракции.

IV. Изложена методика расчета процесса непрерывной противоточной экстракции в системе жидкость — жидкость при постоянном флегмовом числе, что предполагает полную несмешиваемость обоих р-рителей. В качестве примера рассмотрено извлечение ацетальдегида водой из р-ра его в толуоле.

V. При частичной взаимной растворимости компонентов в процессе непрерывной противоточной экстракции соотношение потоков обрабатываемого р-ра и р-рителя изменяется от ступени к ступени. Изложена методика расчета этого наиболее распространенного в практике процесса экстракции с применением треугольной и прямоугольной диаграмм. Для иллюстрации приведен пример определения числа теоретич. ступеней, необходимых для экстракции ацетона из 50%-ного водн. р-ра с помощью 1,1,2-трихлорэтана в противоточной тарельчатой колонке при 25°. Часть II см. РЖХим, 1957, 59771. Ю. Петровский

21723. **Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть VI. Противоточный многоступенчатый процесс с дефлегмацией. Часть VII. Экстракция двумя растворителями. Часть VIII. Экстракционное оборудование. Часть IX. Заводские экстракционные аппараты. Эллис, Фрешуотер** (Liquid — liquid extraction. Part VI. Countercurrent multiple contact liquid — liquid extraction with reflux. Part VII. Liquid — liquid extraction with two solvents. Part VIII. Liquid extraction equipment. Part IX. Large scale extraction apparatus. Ellis S. R. M., Freshwater D. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 2, 90—92; № 3, 140—142; № 4, 192—195; № 5, 261—264 (англ.)

VI. Рассмотрены способы дифлегмирования. Приведен пример расчета по разделению смеси метилциклогексана и *н*-гексана при помощи анилина.

VII. Отмечено, что экстракция двумя р-рителями применяется для разделения близкокипящих в-в. Рассмотрен графический метод определения числа теоретических ступеней. Приведены соображения о выборе р-рителя.

VIII. Рассмотрены основные типы лабор. экстракторов: смеситель-отстойник, роторные и насадочные колонны.

IX. Рассмотрены основные типы заводской экстракционной аппаратуры: смеситель-отстойник, насадочные колонны и колонны с перфорированными тарелками. К. Сакодынский

21724. **Использование радиоактивного изотопа для определения характеристики потоков в экстракционной колонне для системы жидкость — жидкость. Маркас, Бекман** (Radioisotope technique for

the determination of flow characteristics in liquid-liquid extraction columns. Markas S. E., Beckmann R. B.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 223—229 (англ.)

В насадочной колонне диам. 150 *мм* с системой вода — толуол изучено явление удерживания дисперсной фазы насадкой из колец Рашига размером 12—25 *мм*. Толуол содержал γ-активный йод в виде соединения, не растворимого в воде. Кол-во дисперсной фазы определялось сравнением активности горизонтального слоя насадки при заполнении колонны одним толуолом и при осуществлении противоточного процесса. Применение меченого йода позволило показать, что остающаяся в насадке дисперсная фаза испытывает перемещение по колонне и, следовательно, принимает участие в массообмене. Установлено также, что плохое распределение дисперсной фазы имеет место при соотношении диам. колонны к размерам насадки $\leqslant 8$. К. Сакодынский

21725. **Вычисление минимального расхода свежего растворителя при ступенчатой экстракции. Вендер** (Calculation of minimum consumption of fresh solvent in multiple extraction. Vender M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 697—704 (англ.; рез. русск.)

Перевод см. РЖХим, 1957, 67995.

21726. **Механические экстракторы для системы жидкость — жидкость. Часть II. Торнтон** (Mechanical contactors for liquid-liquid extraction. Part 2. Thornton J. D.), Nuclear Engng, 1956, 1, № 5, 204—209 (англ.; рез. франц., исп.)

Описаны различные типы экстракторов: кольцевые, роторные, пульсационные. Приведены ф-лы для расчета диаметра и высоты этих экстракторов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 57957. К. Сакодынский

21727. **Исследование процесса сушки в поле высокой частоты. Лыков А. В., Максимов Г. А.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 133—142

При высокой интенсивности испарения влаги внутри тела имеет место неравновесный кинетич. процесс нагревания, при котором давление пара в порах и капиллярах тела выше давления насыщ. пара при данной т-ре тела. В результате возникает градиент избыточного давления, который является движущей силой мол. переноса пара. Для этого явления составлена система дифференциальных ур-ний, обработка которых методами теории подобия дала ряд новых критериев подобия. Закономерности переноса в-ва в процессе интенсивной сушки исследованы при нагревании влажного кварцевого песка, древесины и глины в поле высокой частоты; при этом измерялись т-ра, давление и время от начала опыта путем одновременного фотографирования на кинопленку менисков термометра и манометра, а также стрелки большого секундомера, по которым строились затем кривые кинетики нагревания. Т-ра тела вначале быстро возрастает, приближается к т-ре кипения и затем рост ее замедляется. Разность между давлениями внутри тела и вне его сначала отсутствует (перенос в-ва только по законам неизотермич. влагопроводности), а затем (при $t = 45 \div 95°$) быстро растет, в результате чего сушка резко интенсифицируется. Из кривой кинетики релаксации избыточного давления при выключении нагревания определен коэф. мол. переноса пара k_p, который оказался приблизительно в 100 раз выше коэф. массопроводности влаги при движении ее под действием градиента влагосодержания. Кривые распределения избыточного давления можно в первом приближении описать ур-нием $p = p_ц / [1 - A(x/l)^2 + B(x/l)^4]$, где $A = 1/[1-(l/x)_s 6]$ $B = 1/[6(x/l)_s - 1]$, $p_ц$ — давления в центральной точке тела; p — давление в точке, отстоящей от центра на расстояние x; l — характерный размер тела, например толщина пластины; индекс s относится к точке перегиба на эксперим. кривой кинетики изменения давления в центральном слое. Эксперим. измерения поля давления показывают, что при быстром нагревании внутри тела возникают давления, выше атмосферного при т-ре $< 100°$; чем интенсивнее нагревание, тем при более низкой т-ре это происходит. При высокоинтенсивном нагревании равновесие между жидкостью и паром нарушается, в результате чего внутри тела возникает значительное падение давления, приводящее к дроблению влажного капиллярно-пористого тела. Это явление исследовалось количественно путем нагревания в ВЧ-поле различных фракций частиц сланца; в процессе нагревания некоторые частицы измельчались и отсеивались. Установлено, что мелкие частицы измельчаются больше, и это может быть объяснено только закономерностями объемно-напряженного состояния частиц в процессе сушки. А. Ровинский

21728. **Массопередача через сжимаемые турбулентные пограничные слои. Шервуд, Брайант** (Mass transfer through compressible turbulent boundary layers. Sherwood T. K., Bryant H. S., Jr), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 2, 51—57 (англ.)

Исследовалась массопередача при скоростях воздуха до 520 *м/сек* в процессе сублимации нафталина, тимола и камфоры. Указанные в-ва наносились слоем постоянной толщины на цилиндрич. металлич. стержень диам. 8,2 *мм*; наружный диаметр стержня с нанесенным на него в-вом составлял 10,3 *мм*. Указанное устройство помещалось вдоль оси каналов различных размеров, имеющих форму трубки Вентури. Коэф. массопередачи определялся по убыли веса испытуемого в-ва. Полученные данные обрабатывались в виде зависимости $j_D = (K_g RT/V_0) Sc^{2/3}$ от Re (K_g — коэф. массопередачи, *г-моль/сек·см² атм*; V_0 — скорость потока воздуха, *см/сек*; R — универсальная газовая постоянная, *см³атм/г-моль* °К; T — абс. т-ра, °К; $Sc = \mu/\rho D$ — критерий Шмидта; μ, ρ — вязкость и уд. вес. газа и D — коэф. мол. диффузии). Полученные данные показывают, что при малых скоростях воздуха j_D больше половины коэф. трения C_f. На величину j_D оказывает большое влияние значение критерия Маха (M). С увеличением M при постоянном Re величина j_D уменьшается. При $M > 1$ скорость испарения значительно понижается вследствие влияния сжимаемости газа. При сверхзвуковых скоростях воздуха скорость сублимации составляла до 50% от величин, получающихся при одинаковых значениях Re при дозвуковых скоростях. Сравнивается влияние M на K_g и C_f. Показано, что характер влияния M на эти величины аналогичен. В. Коган

21729. **Регулирование температуры в контактных аппаратах. Долинин Н. П.,** Хим. пром-сть, 1957, № 5, 292—297

Предложен метод регулирования т-ры в реакционной зоне при испарительном охлаждении контактного аппарата (КА) с использованием образующегося пара в котлах-утилизаторах (КУ), располагаемых над КА для осуществления естественной циркуляции теплоносителя (Т). КА и КУ — кожухотрубные аппараты с вертикальным размещением трубок. Испарение Т в КА и конденсация паров его в КУ происходит в междутрубных пространствах, соединенных двумя трубами: паропроводом с дроссельной заслонкой и трубой для стока конденсата; сечение междутрубного

пространства в КА в несколько раз больше, чем в КУ. Заслонка отрегулирована так, чтобы при полном ее открытии вследствие падения Δp между давлениями пара в паровых объемах КА и КУ, обусловленном гидравлич. сопротивлением при движении пара через заслонку, уровень конденсата в КУ был в самой нижней части теплообменных трубок; при этом Т в КА кипит при т-ре, соответствующей нижней границе диапазона регулирования. Если несколько прикрыть заслонку, то Δp увеличится и уровень конденсата в КУ поднимется. При этом сократится поверхность трубок, контактирующая с паром, и ухудшится процесс конденсации, что приведет к повышению давления в паровых пространствах КА и КУ, а следовательно, и к повышению температуры кипения. Получены уравнения и графики, позволяющие рассчитать систему регулирования в каждом случае.

А. Ровинский

21730. Связь между увеличением поверхности и энергией при дроблении твердых веществ. Шулц, Кук, Пайрет (Energy-new surface relationship in the crushing of solids. Schulz N. F., Cooke S. R. B., Piret Edgar L.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 5, 254—258 (англ.)

Исследовалось влияние т-ры на энергию, затрачиваемую на образование новой поверхности, при дроблении твердых в-в. Дробление производилось с помощью падающего стального шара весом 2,52 *кг*. Во всех опытах в прибор загружалось 8 *см*^{3} твердого в-ва, в качестве которого применялись кварц, стекло, бурый и магнитный железняк. Раздробленная проба разделялась на 5 фракций. Поверхность твердого в-ва в отдельных фракциях определялась по проницаемости воздуха с помощью известного метода (Kwong J. N. S., Adams J. T., Jr., Johnson J. F., Piret E. L., Chem. Engng Progr., 1949, 45, 508). Затрачиваемая работа определялась с введением к. п. д., учитывающего упругую деформацию. Спец. опытами, в которых в прибор загружалась алюминиевая проволока, было установлено, что к. п. д. составлял 77%. Т-ра изменялась от —58 до 400°. Данные опытов показывают, что т-ра практически не влияет на процесс дробления.

В. Коган

21731. Изогнутое сито. Усовершенствование оборудования для мокрого просеивания тонкоизмельченных материалов. Фонтейн (The D. S. M. sieve bend. Recent developments in apparatus for wet screening at fine sizes. Fontein F. J.), S. Afric. Mining and Engng J., 1957, 68, № 3354, 989, 991, 993, 995, 997 (англ.)

Сито (С) состоит из изогнутой рамы, к которой прикреплены тонкие стержни с клиновидным поперечным сечением, расположенные параллельно друг другу с таким расчетом, чтобы ширина щелей между ними находилась в определенном соответствии с размерами зерен просеваемого продукта. Суспензия, содержащая подлежащие класссификации частицы, подается тангенциально к поверхности С. Двигаясь по изогнутой траектории, поток суспензии набегает на выступающие друг из-за друга кромки стержней. При этом в каждую щель ответвляется тонкий слой суспензии, увлекающей за собой частицы, размер которых обычно не превышает $^1/_2$ ширины щели. Благодаря такому соотношению ширины щели и размера частиц забивка С становится невозможной. Преимуществом новой конструкции С по сравнению с обычными грохотами является его высокая производительность. На С могут просеиваться частицы размером 0,1—5 *мм*. С неприменимо для работы с абразивными в-вами вследствие быстрого истирания кромок клиновидных стержней. Приводятся примеры использования С в различных отраслях пром-сти.

В. Реутский

21732 П. Центробежные сепараторы для очистки запыленных газов. Картер (Centrifugal sepadators for particle-laden gaseous media. Carter William Rupert) [Superior Separator Co.]. Пат. США 2747687, 29.05.56

Центробежный сепаратор состоит из вертикального цилиндрич. кожуха с гладкими внутренними стенками и плоскими крышкой и днищем. Внутри кожуха вращается полый цилиндрич. ротор, имеющий в нижней части форму усеченного конуса; стенки ротора перфорированы. Ротор вращается с линейной скоростью 1500—5000 *м/мин*. Скорость тем больше, чем меньше размеры и уд. вес взвешенных в газе частиц пыли. Запыленный газ с помощью вентилятора направляется в кожух и вращением ротора вовлекается в спиральное движение. Равномерное распределение входящего газа в радиальном и тангенциальном направлениях обеспечивается спец. устройством в верхней части ротора. В кольцевом пространстве между кожухом и ротором газ образует быстро вращающийся нисходящий вихрь. При этом относительно тяжелые частицы пыли отбрасываются центробежной силой к стенкам кожуха, а частично освобожденный от пыли газ проходит через отверстия в нижней части ротора в его внутреннюю полость, где образует второй восходящий спирально вращающийся вихрь. При этом оставшиеся в газе более легкие частицы пыли отбрасываются к стенкам ротора и через отверстия в стенках выносятся в кольцевое пространство. Обеспыленный газ уходит через патрубок в верхней части кожуха. Собирающаяся на дне кожуха пыль удаляется шнеком через газонепроницаемый затвор.

Ю. Скорецкий

21733 П. Усовершенствование электрофильтров (Perfectionnements apportés aux électro-filtres) [Soc. de Purification Industrielle des Gaz]. Франц. пат. 1127512, 18.12.56

Для нормальной работы электрофильтра (Э) необходимо равномерное распределение пыли в массе газа и равномерное распределение газа по поперечному сечению Э. Для этой цели в трубопроводе, подводящем очищаемый газ в Э, перпендикулярно его оси устанавливается решетка из полос жести. Последние не доходят до стенок трубопровода. В результате образования вихрей у длинного края полос и продольных потоков газа у торца полос происходит интенсивное перемешивание газа и однородное распределение пыли. Края полос могут быть отогнуты под тупым или острым углом к направлению потока; при чередовании таких полос достигается интенсивное перемешивание газа.

З. Хаимский

21734 П. Способ и устройство для магнитной фильтрации. Фагерберг (Sätt och anordning för magnetisk filtrering. Fagerberg B. G.) [Luossavaara-Kurunavaara AB]. Шведск. пат. 157001, 27.11.56

Устройство для фильтрации суспензий магнитных частиц отличается тем, что один или несколько стационарных или вращающихся электромагнитов обращены полюсами к фильтрующей поверхности (ФП) барабанных фильтров и установлены внутри барабана у фильтра с наружной ФП и снаружи барабана у фильтра с внутренней ФП.

К. Герцфельд

21735 П. Поддерживающая решетка для зернистых, фильтрующих материалов. Дрегер (Grille de support pour matières filtrantes. Dräger Otto Heinrich). Франц. пат. 1117456, 23.05.56

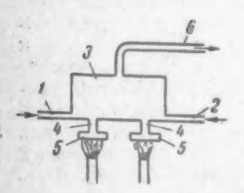
Решетка образуется из отбортованных пластин *1, 2* и Z-образных пластин *3*, которые образуют камеру *4*, куда проходит фильтрат. *1, 2*, и *3* собираются таким образом, чтобы линия, соединяющая края соседних пластин, образовала с горизонтом угол, меньше угла естественного откоса, так что фильтрующий материал *5* не просыпается в *4*. З. Хаимский

21736 П. Новый фильтрующий материал для очистки жидкостей. Паран (Nouvelle matière filtrante et son application à l'épuration des liquides. Parent Jean) [Ets. Fortin & Saunier, Ets. Caillet]. Франц. пат. 1124541, 12.10.56

Фильтрующий материал состоит из зерен кварцита, связанных термореактивной смолой (расход смолы 5—6%). Сопротивление материала на разрыв 50 *кг/см²*, на сжатие 350 *кг/см²*. З. Хаимский

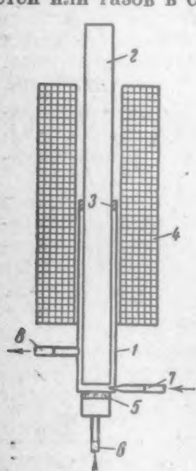
21737 П. Способ и устройство для эмульгирования жидкостей. Эше, Шауфлер (Verfahren und Einrichtung zum Emulgieren von Flüssigkeiten. Esche Rolf, Schaufler Erwin) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 960272, 21.03.57

Предлагаемый способ отличается применением для эмульгирования «ударного испарителя». Жидкости, подлежащие эмульгированию, по трубам *1* и *2* подаются в сосуд *3*, соединяющийся патрубками малого диаметра *4* с ударными испарителями *5*, к которым подводится тепло. Холодная жидкость, попадая на нагретые стенки *5*, быстро испаряется, в результате чего в *5* повышается давление, при этом пар с большой скоростью поступает в *3* и конденсируется. После испарения всей жидкости в *5* давление в нем падает и по *4* туда поступает новая порция жидкости, которая вновь испаряется. Частота получающихся пульсаций зависит от размеров *4* и *5*. За счет этих пульсаций происходит образование эмульсии, которая удаляется по трубе *6*. В. Коган



21738 П. Диспергирующее устройство. Заутер, Шёфер (Vorrichtung zum Dispergieren. Sauter Eugen, Schöfer Rudolf) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 952707, 22.11.56

Предложено устройство для диспергирования жидкостей или газов в среде других жидкостей за счет применения колебаний звуковой или ультразвуковой частоты, создаваемых магнитострикционным генератором. Устройство состоит из камеры *1*, стенки которой выполнены из немагнитного материала, ферромагнитного стержня *2*, опущенного нижним концом через герметизирующее кольцо *3* в *1*, электромагнитной катушки *4*, пористой перегородки *5*, вмонтированной в днище *1*, труб *6* и *7*, служащих соответственно для подачи диспергируемых жидкости или газа и жидкости, являющейся дисперсионной средой, и трубы *8* для отвода полученной эмульсии. В отличие от применявшихся до сих пор диспергирующих устройств, основанных на использовании звуковых или ультразвуковых колебаний, данное устройство, отличаясь простотой, обладает вместе с тем большей эффективностью за счет поступления диспергируемой жидкости в *1* через пористую перегородку. В. Реутский

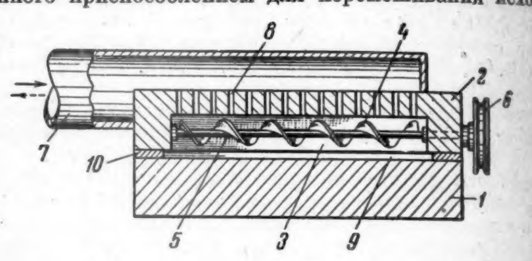


21739 П. Аппарат для перемешивания жидких, пастообразных, порошкообразных, гранулированных или волокнистых веществ (Dispositif pour mélanger de matières liquides, pâteuses, pulvérulentes, granuleuses ou fibreuses) [Penicillin-Ges. Dauelsberg & Co.]. Франц. пат. 1125651, 5.11.56

Аппарат представляет собой сосуд, имеющий форму тетраэдра, который вращается на оси, проходящей вблизи его центра тяжести. Перемешивание в таком аппарате происходит очень эффективно. Для повышения производительности перемешивание ведут в нескольких сосудах, вращающихся на одной оси. З. Хаимский

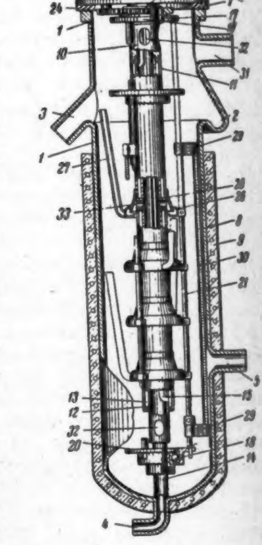
21740 П. Перемешивающее приспособление для термодиффузионного аппарата. Гэри (Fluid mixing device for thermal diffusion apparatus. Gary James H.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2751082, 19.06.56

Описана конструкция термодиффузионного аппарата, состоящего из двух параллельных плит *1* и *2*, снабженного приспособлением для перемешивания исходной смеси. Приспособление помещается в углублении *3* в *2* и представляет собой шнек *4*, вал которого *5* выходит наружу, где на нем установлен приводной шкив *6*. Исходная смесь, подаваемая по трубе *7*, через ряд отверстий *8* поступает в *3*, откуда по сплошной щели равномерно вытекает в рабочее пространство *9*, размер которого фиксируется прокладкой *10*. Число оборотов *5* выбирается таким, чтобы обеспечивалось равномерное перемешивание исходной смеси без турбулизации ее на входе в *9*. В. Коган



21741 П. Аппарат для дистилляции под вакуумом. Перри, Кокс (Vacuum distillation apparatus. Perry Edmond S., Cox Dean S.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2749292, 5.06.56

Описывается конструкция аппарата (А) с многократным испарением, характеризующегося весьма малым гидравлич. сопротивлением. А имеет оболочку *1* из стекла или другого материала, в верхней части которой устроен кольцевой сборник *2* и отводная трубка *3*, а в нижней части — трубки *4* и *5*. Горловина *1* закрывается крышкой *6* и уплотняется прокладкой *7*. Оболочка *1* по всей высоте ниже *2* обогревается электрич. спиралью *8*, смонтированной в слое изоляционного материала *9*; выше *2* оболочка свободно охлаждается воздухом. К *6* приварен отрезок трубы *10*, к нижней



части которого коаксиально приварены две трубы, идущие к низу А. Внешняя труба *11* в точке *12* приварена к внутренней трубе *13*, а последняя заканчивается стержнем *14*, вставляемым в *4*; нижний конец *14* имеет канавку, по которой жидкость из *1* может стекать в *4*. По кольцевому пространству между *11* и *13* циркулирует вода или другая охлаждающая жидкость, которая подается по трубе *15* в нижнюю часть А и удаляется по трубе *16*. Трубы *10*, *11*, *13* и стержень *14* образуют неподвижную ось А, на которой укреплены два подшипника *17* и *18*, несущие подвижную систему из двух дисков *19* и *20*, связанных тремя вертикальными стержнями *21*. Верхний диск вращается мотором через вал *22*, проходящий в герметизированном подшипнике *23*, и пару зубчатых колес *24* и *25*. На *21* укреплен ряд кольцевых сборников *26*, каждый из которых снабжен трубкой *27*, идущей к стенке А и вверх на высоту, примерно вдвое большую, чем расстояние между *26*. В *26* входят конусы *28*, укрепленные на *11*. Кроме того, на *21* с помощью кронштейнов *29* смонтированы гибкие шнуры *30*, при своем движении размазывающие жидкость по поверхности *1*. Воздух из А откачивается системой вакуумных насосов до остаточного давл. 10 μ рт. ст. или ниже через трубу *31*. Для уменьшения гидравлич. сопротивления неконденсирующиеся газы откачиваются не только по сечению между *1* и *11*, но также и по каналу внутри *13*, который соединен с паровым пространством вверху и внизу А отверстиями *32* и трубками *33*, вваренными под каждым *28*. Разгоняемая смесь подается по *5*, стекая вниз, она размазывается по внутренней поверхности *1* и частично испаряется; остаток удаляется по *4* в сборник и при необходимости может быть возвращен для повторной дистилляции. Пары поднимаются вверх и постепенно конденсируются на *11*: сначала более высококипящие, а выше — легкокипящие; вращающиеся *27* турбулизируют пар и улучшают его движение. Образовавшийся на *11* конденсат стекает вниз и по *28* попадает и нижележащий *26*, под действием центробежной силы поднимается по *27*, разбрызгивается на *1*, размазывается с помощью *30* и стекает по стенке *1* вниз, частично испаряясь. Многократное испарение с поверхности, орошаемой жидкостью, обогащенной легкокипящими компонентами, сопровождается ректифицирующим действием и приводит к более четкому разделению смеси. Легкая фракция собирается в *2* и удаляется по *3*. А. Р.

21742 П. Аппарат для молекулярной фракционной возгонки (Appareil à sublimation moléculaire fractionnée) [Société d'électrochimie, d'électro-métallurgie et des aciéries électriques d'ugine]. Франц. пат. 1116278, 7.05.56

Аппарат предназначен для мол. возгонки под вакуумом теплочувствительных в-в (ТВ), которые разлагаются ниже т-ры плавления. ТВ в виде вертикальной полоски наносится на внутреннюю поверхность корпуса *1*, изготовленного из прозрачного материала и помещенного в термостат *2*. Внутри *1* находится конденсатор *3*, охлаждаемый водой или другим охлаждающим в-вом, которое поступает в *3* по трубке *4* и уходит из него по трубке *5*. Вакуум создается при помощи вакуумнасоса, соединенного с *1* трубками *6* и *7*. Толщина кольцевого пространства между *1* и *3* выбирается так, чтобы оно было меньше длины свободного пробега молекул возгоняемого в-ва при данном вакууме. Последовательными поворотами маховика *8* на несколько градусов можно ступенчато регулировать скорость поступления охлаждающего в-ва и соответственно изменять т-ру поверхности конденсатора *3*, в результате чего достигается фракционированная возгонка ТВ. После каждого поворота *7* против полоски ТВ оказывается новый участок конденсатора *3*, на котором откладывается очередная фракция ТВ. Таким образом может быть получено по 20 фракций возгоняемого в-ва. С. Гинзбург

21743 П. Аппарат для фракционирования. Бергман (Fractionating apparatus. Bergman Donald J.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2753166, 3.07.56

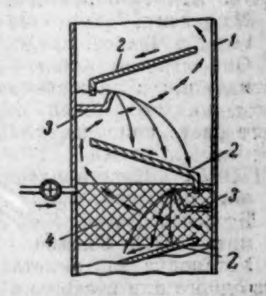
Описывается конструкция колпачковой тарелки для ректификационных колонн, обеспечивающая интенсивное взаимодействие жидкости и паров и работающая



с миним. разностью уровней жидкости. Колпачки выполнены из листового металла штамповкой в виде прямоугольных параллелепипедов, открытых снизу и погруженных частично в слой жидкости на тарелке. Нижняя кромка колпачка имеет прорези, форма которых показана в плане на рис. слева; справа показан боковой вид колпачка. Пары, поднимающиеся с нижележащей тарелки, через прорези проникают в жидкость, вызывая энергичное ее перемешивание и заставляя двигаться в определенном направлении. Ю. Петровский

21744 П. Устройство для контактирования жидкости и газа. Уэлти (Liquid-gas contacting device. Welty Albert B., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2754096, 10.07.56

Колонна, отличающаяся высокой производительностью при миним. уносе жидкости, выполнена в виде цилиндрич. вертикального корпуса *1*, внутри которого размещены наклонные сплошные направляющие перегородки *2*, верхний конец которых совпадает с хордой, образуя отверстие в форме сегмента для прохода поднимающихся газов или паров. Нижний конец перегородок *2* вертикален и образует с выступающей перегородкой *3* гидравлич. затвор. Свободное пространство внутри *1* засыпается насадкой *4* (кольца Рашига, седлообразные элементы).



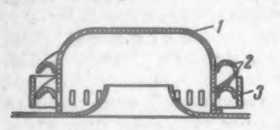
Ю. Петровский

21745 П. Конструкция тарелок для осуществления контакта жидкости и газа (Perfectionnements aux plateaux à fentes pour mise en contact des liquides et des gaz) [L'Air Liquide (Son. An. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1113755, 4.04.56

Предложена конструкция тарелки, изготовляемой из тонких металлич. листов путем выполнения ряда параллельных просечек и выдавливания под плоскость листа узких полосок металла. При этом образуется ряд щелей, через которые проходят пары, осуществляющие интенсивное перемешивание жидкости на тарелке. З. Хаимский

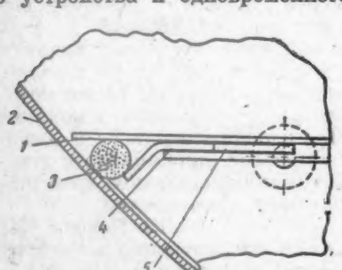
21746 П. Устройство для смешения жидкостей с газами. Хальтмейер (Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten mit Gasen. Haltmeier Alfred) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 960270, 21.03.57

Конструкция барботажных колпачков отличается тем, что на наружной поверхности колпачка *1* укрепляется ряд расположенных по спирали направляющих ребер *2*, обеспечивающих подъем газа (пара) в виде пузырьков и равномерное течение жидкости, контактирующей с газом. Для предотвращения проникновения газа за пределы *2* при больших его скоростях *1* снабжается наружным козырьком *3*. В. Коган



21747 П. Уплотнительное устройство для тарелок в колоннах, предназначенных для массообмена между жидкой и газообразной фазами. Фарсинад (Dispositif d'étanchéité des extrémités de déversoirs et biefs des plateaux pour colonnes d'échange entre phase gazeuse et phase liquide. Farcinade Réma) [Sociétée des Etablissements Barber]. Франц. пат. 1109913, 3.02.56

Для осуществления возможности перемещения в вертикальном направлении перегородки *1* переливного устройства и одновременного достижения герметичности в месте соединения *1* с корпусом *2* колонны предложено применять цилиндрич. прокладку *3* из подходящего эластичного материала. Уплотнение достигается в результате деформации прокладки *3* под действием пластинки *4*, перемещаемой в горизонтальном направлении при помощи клина *5*, приводимого в движение посредством винтового устройства (на рис. не показано). С. Гинзбург



21748 П. Аппарат для молекулярной дистилляции. Мареш (Vakuový destilační přístroj. Mareš Vojtěch). Чехосл. пат. 82844, 1.09.54

Описывается конструкция аппарата для мол. дистилляции с вращающимся испарительным устройством, на внутренней поверхности которого происходит растекание дистиллируемой жидкости и ее испарение. Е. Стефановский

21749 П. Кристаллизационная установка непрерывного действия. Нурелль (Anordning för kontinuerlig kristallisation. Norell K. T.) [AB Bofors]. Шведск. пат. 156712, 30.10.56

Установка для кристаллизации из расплава состоит из одного или нескольких последовательно установленных сосудов с рубашками и мешалками. Над первым сосудом установлен предварительный кристаллизатор (ПК), который представляет собой небольшой сосуд с мешалкой, но без рубашки; в ПК непрерывно вводят расплав и р-ритель, в присутствии которого идет кристаллизация, и непрерывно через перелив отводят из ПК в первый сосуд р-р, обогащенный зародышами кристаллизации. В последующих сосудах происходит упаривание кристаллизуемой смеси и выпадение кристаллов, которые из последнего сосуда выводятся с помощью шнека. К. Герцфельд

21750 П. Устройство для подачи гранулированных материалов в закрытый сосуд. Пеник, Пейн (Apparatus for the introduction of granular solids into a closed vessel. Penick Joe E., Payne John W.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2745795, 15.05.56

Предлагается конструкция загрузочного устройства непрерывного действия, которое обеспечивает равномерную толщину гранулированного слоя в реакторе. В качестве гранулированных материалов могут использоваться бокситы, древесный и активированный уголь с частицами различной формы (оптимальный размер частиц 15—30 меш.). Устройство состоит из двух вертикальных, концентрично расположенных труб, установленных над реактором. Снизу трубы закрыты общим днищем. По внутренней трубе (ВТ) сверху, из бункера, ссыпается материал. В боковой поверхности ВТ имеется несколько продольных щелей, между которыми в кольцевом пространстве установлены поперечные вертикальные перегородки, приваренные к наружной трубе. Одновременно ВТ служит направляющей для цилиндрич. муфты, которая может перемещаться по вертикали с помощью троса и системы блоков, обеспечивая тем самым плавное изменение рабочей поверхности щелей. Гранулированный материал из ВТ через щели направляется в кольцевое пространство загрузочного устройства, откуда он по вертикальным трубам, вваренным в днище, поступает в реактор. Б. Сумм

См. также: Измерение т-ры в холодильной технике 21758. Теплоизоляционные огнеупоры 22138. Вспенивание в выпарных аппаратах 22961. Выпарные аппараты 22959. Камерная сушилка 22115. Дистилляция под вакуумом 22404

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

21751. Улучшение процессов и проектирование производств. Лант (Process development and plant desing. Lunt S. T.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1957, 9, № 3, 87—97. Discuss., 97—103; Process Control and Automat., 1957, 4, № 5, 166—169 (англ.)

Рекомендуется применение электронных счетно-решающих устройств как для ведения процесса, так и для расчета расширения произ-ва и проектирования новых произ-в. Наиболее целесообразно применение самонастраивающихся устройств, которые при помощи пробных расчетов определяют наивыгоднейшее ур-ние, по которому следует вести подсчеты. Приводится пример составления опросного листа для выбора точек контроля и регулирования колонны дистилляции. В заключение приведена обширная дискуссия о применении стандартных электронных машин для расчета промышленных процессов. И. Ихлов

21752. Регулирование химических реакторов непрерывного действия. Билу, Блок, Пайрет (Control of continuous-flow chemical reactors. Bilous Olegh, Block H. D., Piret Edgar L.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 248—261 (англ.)

I. С помощью теории непрерывных реакторов и частотного метода анализа динамич. систем исследуются различные хим. р-ции. Составляются ур-ния материального и теплового балансов и находятся дифференциальные ур-ния для одностадийного непрерывного реактора. Методом линеаризации находится система из 3 линейных дифференциальных ур-ний 1-го порядка, связывающих изменения входных параметров (т-ра и конц-ия питания) с изменением выходных параметров. Определяется передаточная функция, связывающая изменение конц-ии продукта с изменением конц-ии питания при постоянной т-ре питания. Делается вывод, что реактор в этом случае устойчив при любых параметрах. Приводится численный пример для р-ции второго порядка. Вычисляются амплитудно-фазовые характеристики для случая изменения только конц-ии питания и затем для одновременного изменения конц-ии и т-ры питания. Выводится условие устойчивости. Реактор неустойчив только в случае экзотермич. р-ции с большим тепловыделением. Графики амплитудно-фазовых характеристик показывают, что в случае эндотермич. р-ции конц-ия выходного продукта менее чувствительна к изменениям состава питания, чем в случае экзотермич. р-ции. Методика исследования обобщается для случая, когда в р-ции участвуют *n* реагентов. С помощью матриц находятся передаточные функции при различных возмущениях. Дается пример для $m = 4$. Приводится таблица передаточных функций для различных хим. р-ций.

II. Результаты части I используются для вычисления частотных характеристик цепочки из *n* реакторов. Вычисляются амплитудно-фазовые характеристики для различного числа реакторов в цепочке. Показывается, что для предельного случая $n = \infty$, соответствующего трубчатому реактору, амплитудно-фазовая характеристика представляется окружностью с центром в начале координат. Выводятся условия устойчивости трубчатого реактора. С помощью интегрального критерия исследуется качество регулирования систем с различными регуляторами и с объектами из одного и *n* реакторов. Для исследования таких сложных систем регулирования предлагается использовать моделирующие установки. Приводится, как пример, одна из схем моделирования таких систем и графики процессов регулирования, полученные моделированием при различных настройках регулятора. Рассматривается влияние чистого запаздывания. Б. Вольтер

21753. **Применение проникающих излучений и радиоактивных изотопов в технике. Лобанов Е. М., Стародубцев С. В.** В сб.: Атомн. энергия в мирных целях. Л., Госэнергоиздат, 1957, 46—72

Приводится описание методов и различных приборов контроля, основанных на использовании законов поглощения γ- и β-излучения в-вом. Рассмотрены γ-нульпомеры, α-, β- и γ-толщиномеры, различные указатели и измерители уровня и счета предметов; приборы контроля, основанные на использовании законов рассеяния излучения в-вом (толщиномеры и плотномеры). Приводятся примеры использования метода меченых атомов. М. Людмирский

21754. **Применение в химической промышленности приборов для измерения радиоактивности. Нисибори, Миёси** (放射線測定器の化學工業えの應用. 西堀清美, 三好克彥), ケミカル. エンジニヤリング, Комикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 156—164, 165 (японск.)

21755. **Датчик перемещений нового типа. Минтер** (A new type displacement transducer. Minter Clarke C.), ISA Journal, 1956, 3, № 1, 21—22 (англ.)

Теплопроводность He при малых абс. давлениях сильно зависит от давления. На этом свойстве основан новый датчик перемещений. 4 термокондуктометрич. ячейки включаются в электрич. мостовую схему, а газовые линии этих ячеек соединяются с 2 сильфонами, заполненными He, находящимися под малым абс. давлением. Эти сильфоны механически связаны друг с другом так, что при сжатии одного из сильфонов второй сильфон растягивается. При этом давление в одной паре ячеек возрастает, а в другой — падает. В результате нарушается равенство теплопроводности газа в ячейках и появляется разбаланс моста, измеряемый обычными методами. Так можно обнаруживать перемещения порядка 10^{-6} *мм*. Связав эту комбинацию сильфонов с мембраной дифманометра (эфф. сечением 20 *см*²), можно получать на выходе моста 3 *мв*, при перепаде давления 2,5 *мм* вод. ст. Применяя более чувствительные схемы, можно обнаруживать изменения давления порядка 10^{-7} *кГ/см*². При симметрии объемов камер и сильфонов датчик перемещения нечувствителен к изменению окружающей т-ры и давления. Показана схема такого прибора для измерения абс. давления. Датчик абс. давления чувствителен к изменению т-ры вследствие изменения упругих свойств сильфонов. Дрейф нуля при изменении т-ры от 24 до 42° не превышает 50 *мм* рт. ст. Изменение чувствительности, при этих же условиях, $\leqslant 6\%$. И. Ихлов

21756. **Методы определения давления водяного пара в условиях сушки сублимацией. Рогожинская Н. И.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 8, 143—155

Экспериментально исследованы методы определения давления водяного пара (ВП) при низких давлениях паровоздушной смеси применительно к процессам сушки сублимацией. Предложена методика создания в замкнутом объеме атмосферы ВП с заданным давлением пара, основанная на введении в вакуумную систему и испарении в ней определенной дозы воды с последующим расчетом по ф-ле Менделеева — Клапейрона. Для определения относительной влажности φ в условиях, характерных для сушки сублимацией (относительно глубокий вакуум порядка 1—0,01 *мм* рт.ст. и $\varphi < 30\%$), применен волосяной гигрометр. Найдено, что волос как датчик влажности в вакууме дает вполне удовлетворительную воспроизводимость показаний, но обладает значительной инерционностью, увеличивающейся с понижением давления до 20—25 мин. А. Ровинский

21757. **Успехи в области технического измерения температуры. Линдорф** (Fortschritte auf dem Gebiete der technischen Temperaturmessung. Lindorf H.), Draht, 1957, 8, № 9, 395—398 (нем.)

Рассмотрены области применения различных измерителей т-ры. Показано значение динамич. параметров измерителей, в частности постоянной времени, времени установления 50 и 98% от установившегося показания. Приведены краткие описания термометров сопротивления и термопар. Для измерения э.д.с. термопар применяют или схему прямого измерения или автоматич. компенсационные схемы. Компенсация изменения т-ры холодных спаев осуществляется термостатированием этого спая или использованием термочувствительного сопротивления. Компенсационные схемы позволяют измерять э.д.с. практически, без отбора тока и делятся на два основных типа: а) с постоянным сопротивлением и с изменяющимся током; б) с неизменным током и с изменяющимся сопротивлением. При использовании гальванометра класса 0,5 и Pt/PtRh термопары приборы первого типа имеют погрешность ±5° при измерении т-ры 1500°; приборы второго типа ±4°. Указанные погрешности включают колебания окружающей т-ры на ±10° и напряжения сети на ±10% и подавление начальной части шкалы. И. Ихлов

21758. Проблема измерения температуры в холодильной технике. Цель ль (Temperaturmeßprobleme in der Kältetechnik. Zell H. G.), Kältetechnik, 1957, 9, № 10, 340 (нем.)

При измерении т-ры поверхности в холодильных установках, а также т-ры внутри и снаружи охлаждаемых продуктов возникают затруднения, связанные с отсутствием термочувствительных элементов с малой теплоемкостью. В последнее время для этих целей выпущен электронный прибор «Термофил», в котором в качестве чувствительного элемента использован полупроводниковый термистор из Ge с защитным наконечником из стекла или металла. Диаметр термистора 0,25 *мм*, вследствие чего он отсасывает очень мало тепла от измеряемого объекта и обладает малым временем установления показаний. Сопротивление термистора — 500 *ком*, что позволяет пренебрегать сопротивлением соединительных проводов. Прибор включает электронный усилитель и указывающий вторичный прибор. Выпускается переносная модификация прибора с питанием от встроенных сухих батарей. Вес такого прибора 850 *г*. Диапазоны измерения от (—50) — 160° до (—1) — 32° с разделением на 3 поддиапазона и ценой деления соответственно 1 и 0,1°. Предполагается выпуск стационарных приборов с профильным вторичным прибором и с регистратором и регулятором. И. Ихлов

21759. Современные приборы для определения и измерения рудничных газов. Кейенбург (Neuzeitliche Geräte zur Feststellung und Messung von Grubengasen. Keienburg F.), Bergbau-Rundschau, 1955, 7, № 7, 357—364 (нем.)

Для анализа CH_4 разработаны несколько типов приборов (П). Так называемый «Метанометр» — переносный П, работающий по методу сжигания CH_4 на нагретой платиновой нити и определения повышения т-ры этой нити при помощи мостовой схемы и гальванометра, питается от аккумулятора рудничной лампы и имеет две шкалы: 0—2% и 0—5% CH_4. П выполнен во взрывобезопасном исполнении. Другой П работает по методу измерения уменьшения объема газа после сжигания CH_4 на платиновой проволоке, нагреваемой электрич. током от аккумулятора. Отсчет конц-ии CH_4 производится по подъему столбика жидкости в трубке жидкостного манометра. Диапазон измерения 0—3% CH_4; цена деления 0,5%; вес 3,15 *кг*. Третий П — интерферометр рудничного газа. В этом П луч света от электрич. лампочки оптич. системой делится на две части: одна направляется через кювету, наполненную чистым воздухом, а другая — через кювету, заполняемую исследуемым воздухом. После двухкратного прохождения через кюветы оба луча снова собираются и проектируются на шкалу, наблюдаемую в микроскоп. Наблюдаемые интерференционные линии смещаются пропорционально содержанию CH_4. Шкала 0—6% CH_4. Вес П 1,4 *кг*. Наличие CH_4 или повышенное содержание CO_2 можно также определять спец. бензиновой лампой по цвету пламени. Для определения CO и H_2S применяются патроны с цветным индикатором, через которые просасывается анализируемый воздух. По высоте окрашенного слоя судят о конц-ии примеси. Чувствительность патронов для CO 0,001 об.%, для H_2S 0,0005 об.%, максим. конц-ия 0,3%. Приводятся данные о влиянии CO и H_2S на человеческий организм в зависимости от конц-ии и времени воздействия. И. Ихлов

21760. Эксплуатация pH-метров. Линевег (Grundsätzliches über Wartung von pH-Meßanlagen. Lieneweg Fritz), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 10, 641—644 (нем.; рез. англ., франц.)

Даны рекомендации по выбору типа электрода для измерения величины pH. Стеклянный электрод обладает большей точностью измерений, но более сложен в эксплуатации в связи с наличием усилителя с высокоомным входом. Более прост в эксплуатации Sb-электрод, допускающий непосредственное подключение обычных гальванометров без усиления. Если желательно избежать погрешности от изменения сопротивления электролитич. ключа, то и при Sb-электроде применяют усилители. Рассмотрены основные проверки устройств для измерения pH (сопротивление изоляции проводов, их экранировка, усилитель). Проверку работы усилителя рекомендуется производить с включенным последовательно со входом сопротивлением в 300 *Мом*. Сопротивление сравнительного полуэлемента по отношению к земле не должно превышать 20 *ком*. Особое внимание необходимо обратить на содержание в сухом состоянии клеммных головок электродов. При Sb-электроде необходима периодич. проверка его показаний с помощью лабор. потенциометра и стеклянного электрода. В случае повышенной погрешности необходимо прочищать электрод и электролитич. ключ, а в случае необходимости заменять полуэлемент. И. Ихлов

21761. Паровая калориметрия. Поттер (Steam calorimetry. Potter J. H.), Combustion, 1957, 29, № 1, 51—55 (англ.)

Приведены принципиальные схемы калориметров. В пром-сти применяют только два типа калориметров: а) универсальный, в котором использованы принципы сепарации пара путем изменения направления его потока на 180° и одновременного дросселирования и б) дроссельный калориметр. И. Ихлов

21762. Автоматические методы контроля в производстве нитросоединений. Портнов М. А., Томилов Б. И., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 287—291

Описание разработанного авторами метода определения азотной к-ты в смесях с серной к-той, основанного на измерении повышения т-ры в адиабатич. калориметре, которое происходит вследствие экзотермич. р-ции определяемого в-ва с соответственно подобранным реагентом (63% *п*-фенолсульфокислоты, 23% H_2SO_4, 14% H_2O). Метод применим для контроля отработанной к-ты в процессах нитрования. Относительная погрешность составляет ±5% при колебаниях содержания серной к-ты в отработанной к-те ±1,5% и общем содержании нитрозилсерной к-ты до 0,7%. Приводится описание принципа действия и конструкции автоматич. прибора, основанного на рассмотренном методе. При разработке оптимальных условий и автоматич. непрерывного контроля промывки мононитрохлорбензола в качестве параметра контроля для водн. промывки был выбран метод измерения электропроводности и для содовой промывки — измерение pH. Электропроводность измерялась с помощью кондуктометра Э-38 ЦНИЛКИП. Точность измерения ±2%. Ячейка — стеклянная с платинированными платиновыми электродами. Константа ячейки 3,94 $см^{-1}$. Т-ра при измерении поддерживалась с точностью ±0,2°. При контроле содовой промывки применялись сурьмяные электроды, которые отливались в форме стержней из технич. сурьмы марки СУ-0. Измерительный прибор — ламповый потенциометр ЛП-5. За счет автоматизации контроля промывки расход соды и кол-во сточных вод можно сократить в 2—3 раза. Отмечается, что дальнейшее сокращение кол-ва сточных вод можно получить за счет возврата промывной воды после содовой промывки на водн. (кислую) промывку. Тем самым кол-во вредных стоков, нуждающихся в спец. очистке, можно уменьшить в 4—5 раз. М. Людмирский

21763. Применение в химической промышленности прибора для обнаружения металлических примесей. Минами (化學工業における金属検出機の利用. 南洋一), ケミカル. エンジニヤリング,

Кэмикару эндзинияриngу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 92—94 (японск.)

21764. **Дистанционное измерение и диспетчерское управление. Донован** (Remote metering and supervisory control. Donovan W. H., Jr.), Gas Age, 1957, 119, № 11, 12—15, 44 (англ.)

Сообщается о применении компанией Alabama Gas Corp. (США) диспетчерского управления системой распределения газа в Бермингеме. Система обслуживает ~115 000 потребителей и имеет протяженность ~1900 *км.* Для передачи показаний приборов и команд управления используются телефонные линии. По одному каналу передается ~20 различных сигналов одновременно. Специально разработанное оборудование и аппаратура работают на принципе модулирования одной несущей частоты с использованием нескольких звуковых сигналов. Приводится общая схема контроля данной системы распределения газа и краткое описание отдельных ее узлов. Б. Вольтер

21765. **Автоматика тепловых агрегатов огнеупорной промышленности. Шумилин А. А.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии, 1957, 12, 114—132. Дискусс. 153—169

Рассмотрены основные принципы автоматизации работы печей огнеупорной пром-сти. Выводятся ур-ния горения и тяги и дается их анализ. На основании полученных ур-ний определяются условия, которым должна удовлетворять схема автоматики и основные регуляторы, а также схема стабилизации. Дается оценка разработанных в настоящее время схем автоматики различных тепловых агрегатов (туннельных сушил с полочными вагонетками для изделий пластич. формования; сушильных барабанов; туннельных сушил с печными вагонетками; вращающихся печей; туннельных печей; шахтных и газокамерных печей). Рассматриваются перспективы автоматизации в огнеупорной пром-сти. М. Людмирский

21766. **Автоматизация периодического процесса. Бридлав** (Automatic control comes to the batch process. Breedlove Harry B.), Petrol. Process., 1957, 12, № 5, 220—221 (англ.)

В 1954 г. фирма Esso Standard Oil Co. 's Baton Rouge La. осуществила автоматич. регулирование установки периодич. действия для удаления воска из пропана путем охлаждения. Приведено краткое описание схемы автоматизации. П. Романков

21767. **Технические детали автоматической установки для производства льда. Шагалов, До** (Engineering details of the servel automatic ice maker. Shagaloff H. C., Deaux R. E.), Metal Prod. Manufact., 1957, 14, № 8, S—2 — S—5; Internat. Enamelist, 1957, 7, № 3, 15—18 (англ.)

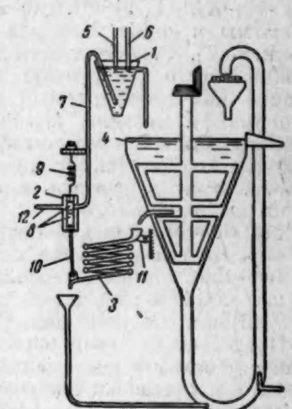
Приведена принципиальная схема и краткое описание конструкции установки для автоматич. приготовления пищевого льда. Все циклы приготовления льда происходят полностью автоматически и продолжительность отдельных операций контролируется по времени или окончанием предыдущей операции. И. И.

21768. **Автоматизация производства конфет. Вейтер** (From kettle to Campfire. Vater D. F.), Instrumentation, 1956, 9, № 2, 10—11 (англ.)

Ведущая в США кондитерская фирма Cracker Jack Co. применила при изготовлении конфет (К) автоматич. регуляторы и регистраторы. Приведена технологич. схема процесса, в котором автоматически регулируется т-ра в процессах варки массы, сушки и охлаждения крахмала, применяемого для пересыпки К. Регистрируются т-ра и влажность помещения, где выдерживаются К. Для этой цели установлен регистратор т-ры с сухим и влажным термометрами сопротивления. Кроме того, установлены регуляторы т-ры для доведения консистенции патоки в цистернах до степени, позволяющей перекачку ее насосом. Применение автоматич. регуляторов сэкономило рабочую силу, сырье и топливо и повысило качество К. И. Ихлов

21769 П. **Устройство для автоматического регулирования удельного веса жидкостей. Мацумура, Куваги** (重液比重自動調整裝置. 松村守夫, 桑木元三) [住友機械工業株式会社, Сумитомо кикай когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2954, 29.05.54

Устройство состоит из резервуара *1*, золотника *2* и змеевика *3*. *1*, служащий для непрерывной подачи р-ра с бо́льшим уд. весом в аппарат *4*, снабжен трубами *5* и *6* (по которым осуществляется непрерывный подвод суспензии и воды), а также воздушным барботером *7*. Регулирование уд. веса р-ра в *1* производится за счет регулирования подачи воздуха в *7* при помощи *2*, который состоит из двух связанных поршней *8*. Верхний поршень прикреплен пружиной *9* к регулировочному винту, а нижний поршень соединен тягой *10* с *3*, верхний конец которого опирается на шарнир *11*. Воздух поступает в *2* по линии *12*, а объемная скорость его подачи в *1* определяется положением верхнего поршня. Уменьшение уд. веса р-ра, часть которого непрерывной струей поступает в *3*, немедленно вызовет ослабление натяжения *9*. Сокращение *9* заставит подняться верхний поршень, вследствие чего откроется входное отверстие в *7*. В. Реутский



21770 П. **Устройство для измерения давления газа в закрытых сосудах. Лам, Фабрициус** (Apparatus for measuring gas pressure in sealed vessels. Lamb Fredrick S., Fabritius George J.) [General Electric Co.]. Пат. США 2719426, 4.10.55

Предлагается система для измерения давления газа в закрытом сосуде при помощи V-образного Hg-манометра. Она отличается тем, что для устранения погрешности измерения, вызванной изменением объема газа за счет присоединения манометра и перемещением столба Hg, перед открытием соединительного вентиля в линии, соединяющей манометр с сосудом, создается давление, примерно равное давлению в сосуде. Перед измерением давление в обеих трубках манометра выравнивается (внешним источником давления), и после открытия запорного вентиля, соединяющего манометр с сосудом, измеряется только разность между установленным ранее давлением и давлением в сосуде. И. Ихлов

21771 П. **Непрерывный регистратор упругости паров. Миллиган, Помпео, Ролфсон** (Continuous vapor pressure recorder. Milligan William B., Pompeo Domenick J., Rolfson Francis B.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2722826, 8.11.55

Устройство состоит из закрытого длинного вертикального сосуда с расширением вверху. Внутри этого сосуда помещен второй такой же сосуд, но открытый сверху. Исследуемая жидкость поступает в наружный сосуд снизу, поднимается вверх, переливается во внутренний сосуд и уходит снизу через регулирующий клапан, которым поддерживается уровень во внутреннем сосуде. Уровень в этом сосуде регулируется при помощи емкостного датчика. Внешний сосуд термо-

статирован. При помощи таймера избыточное давление паров периодически стравливается в атмосферу. При этом в верхней части сосудов устанавливается давление, соответствующее упругости пара. Это давление измеряется и регистрируется обычными приборами. И. Ихлов

21772 П. Определение температуры газа. Уайлдхак (Determining temperature of a gas. Wildhack W. A.). Англ. пат. 713322, 18.04.49

Предлагается пневматич. метод измерения т-ры газа, при котором газ продувают через трубку, в которой последовательно помещены диафрагма и сопло. Скорость газа через сопло поддерживается выше крит. Если давление и т-ра газа в исследуемом трубопроводе (у диафрагмы) P_1 и T_1, а давление и т-ра газа перед соплом P_2 и T_2, то справедливо ур-ние: $P_2/P_1 = (1 + K_2T_1/K_1T_2)^{-0,5}$, где K_1 и K_2 — постоянные диафрагмы и сопла. Измерив T_2, P_1 и P_2, можно определить T_1. Рекомендуется поддерживать T_2 постоянной. Вместо диафрагмы можно также установить сопло или регулируемый дроссель, применив схему пневматич. мостика. Можно воспользоваться вторым соплом как термометром для измерения т-ры агрессивных жидкостей и газов, для чего последними омывают этот дроссель и определяют T_2 из указанного выше ур-ния. И. Ихлов

21773 П. Прибор для непрерывного количественного определения газов. Гилмонт, Шварц (Apparatus for the continuous quantitative determination of gases. Gilmont Roger, Schwartz Morris J.) [Benjamin Cooper]. Пат. США 2749221, 5.06.56

Предлагается стационарный термохим. газоанализатор с использованием тепла р-ции на насыпном катализаторе, предназначенный для определения наличия в воздухе малых конц-ий CO или др. горючих газов. Прибор отличается конструкцией термохим. блока, его термостатирования и термобатареи. И. Ихлов

21774 П. Прибор для непрерывного анализа загрязнений в газах. Кон (Apparatus for the continuous analysis of contaminants in gases. Cohn Johan Gunther) [Baker & Co., Inc.]. Пат. США 2751281, 19.06.56

Предлагается термохим. газоанализатор (Г) для определения наличия малых конц-ий O_2 в газе, содержащем H_2. Термохим. ячейка Г содержит слой катализатора, через который пропускается исследуемый газ. На входе и выходе из катализатора помещены спаи термобатареи (хромель-константан). Соединения термобатареи с выводными Cu-проводами также помещены в ячейку. Ячейка окружена вакуумной теплоизоляцией и погружена в жидкость с барботажным перемешиванием, чем устраняется влияние градиента т-ры. Термостатирования жидкости не требуется. В электрич. схеме Г предусмотрен питаемый от выпрямителя делитель напряжения, служащий для установки нулевой точки прибора (устранение асимметрии термопар). Второй делитель включен параллельно выходу термобатареи и служит для установки диапазона шкалы Г при калибровке. При конц-ии 0,0002% O_2 разность т-р газа, измеряемая термобатареей, составляет 0,0264°. Г калибруется методом электролитич. дозировки O_2. Для того, чтобы Г можно было калибровать газом с большими конц-иями O_2, в схеме предусмотрена дополнительная ячейка, которая при пропускании через нее газа снижает конц-ию O_2 в определенное число раз. Для этого в ячейку помещено малое кол-во катализатора, вследствие чего получается неполное сгорание. При соответствующем выборе катализатора Г можно использовать и для измерения других газов. Так при использовании р-ции образования CH_4 этим Г можно определять такие примеси, как CO и CO_2 в газе, содержащем H_2. И. И.

21775 П. Устройства, чувствительные к влажности. Шлухтер (Humidity sensing devices. Schluchter Alfred W.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2756295, 24.07.56

В чувствительных элементах для измерения влажности газов ток может разложить гигроскопич. соль (LiCl или LiBr). Для устранения этого дефекта рекомендуется работать с током повышенной частоты (500—15 000 *гц*). И. Ихлов

21776 П. Прибор для определения содержания влаги и других аналогичных компонентов в изолирующих жидкостях. Кофман (Apparatus for measuring the content of water and similar compounds in insulating liquids. Coffman John A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2760368, 28.08.56

Для определения влажности трансформаторного масла предлагается методика, аналогичная определению относительной влажности газов. Для этой цели внутри сосуда с маслом помещают полоску из целлюлозы, способной менять свои геометрич. размеры в зависимости от влагосодержания масла. Истинная влажность определяется с учетом поправок на т-ру (по таблицам). Приводятся различные конструкции чувствительного элемента и его связи со стрелкой указателя. И. Ихлов

21777 П. Устройство для измерения pH жидкостей. Энгельхардт (Einrichtung zur Messung der Ionenkonzentration, z. B. des PH-Wertes, von Flüssigkeiten. Engelhardt Heinz) [Hartmann & Braun A.-G.]. Пат. ФРГ 962205, 18.04.57

Предлагается ячейка для измерения pH жидкостей, отличающаяся тем, что для уменьшения помех от блуждающих токов рабочий и сравнительный электроды, а в случае наличия и компенсирующий термометр размещены симметрично относительно потока жидкости. И. Ихлов

21778 П. Стеклянные электроды. Гилберт (Glass electrodes. Gilbert Paul T.) [Beckman Instruments, Inc.]. Пат. США 2756203, 24.07.56

Патентуется форма стеклянного электрода, в котором прочность стеклянной мембраны соизмерима или даже превосходит прочность стеклянного стержня электрода. Для этой цели рекомендуется делать электрод не в виде шарика, как обычно, а в виде части сферы (от 0,6 до 0,4 площади сферы). При этом получается более однородная толщина стекла и прочность на удар возрастает от 4 раз (при 0,6 сферы) до 13 раз (при 0,5). Прочность на раздавливание возрастает, соответственно в 2,4—3,4 раза. Применяя электроды с маленьким диаметром сферы (1—8 *мм*) и толщиной стекла 0,1—0,5 *мм*, при спец. стекле с высокой электропроводностью, можно сделать стеклянные электроды, выдерживающие сравнительно высокие давления и достаточно прочные, чтобы их можно было использовать в качестве мешалок или для замеров в порошкообразных средах. Кроме того, патентуется конструкция оправы такого электрода и вывода кабеля. И. Ихлов

21779 П. Прибор для определения и фиксирования в виде кривой состава зернистых и сыпучих тел в зависимости от величины зерна. Миватари, Аракава, Адати (粒度分布曲線記録装置. 水渡英二, 荒川正文, 安達政一) [株式會社島津製作所, Кабусики Кайся Симадзу Сэйсакусё]. Японск. пат. 7290, 11.10.55

Прибор для определения размеров частиц сыпучих материалов методом седиментационного анализа по изменению плотности. Для этой цели исследуемое в-во смешивается с жидкостью и взвесь помещается в измерительный сосуд прибора, где непрерывно определяется ее плотность. Плотность взвеси определяется автоматич. торзионными весами, к которым подвешен

находящийся в жидкости поплавок. При возникновении разбаланса весов флажок, прикрепленный к коромыслу, перекрывает лучи света, падающие на фотоэлементы, в результате чего начинает вращаться мотор, закручивающий торзионную пружину в сторону достижения равновесия. Одновременно этот балансирный мотор переставляет перо регистратора, вычерчивающего кривую изменения плотности жидкости, а следовательно — оседания взвеси. Картину распределения частиц по размерам получают путем дифференцирования указанной кривой. И. Ихлов

21780 П. **Усовершенствование прибора для определения и фиксирования в виде кривой состава зернистого или сыпучего материала в зависимости от скорости оседания в жидкостях. Миватари, Аракава, Адати** （沈降速度差を利用する粒度分析装置の改良. 水渡英二，荒川正文，安達政一）， 株式會社島津製作所，[Кабусики кайся симадзу сэйсакусё]. Японск. пат. 7291, 11.08.55

Усовершенствование прибора для седиментационного анализа заключается в том, что частицы оседают на пластинку, подвешенную к автоматич. торзионным весам, и регистрируется увеличение веса этой пластинки, чем определяется гранулометрич. состав анализируемого сыпучего в-ва. И. Ихлов

21781 П. **Усовершенствование прибора для определения и фиксирования в виде кривой состава зернистого или сыпучего материала в зависимости от скорости оседания в жидкостях. Миватари, Аракава** (沈降速度差を利用する粒分度析装置の改良. 水渡英二， 荒川正文）[株式會社島津製作所, Кабусики кайся симадзу сэйсакусё]. Японск. пат.7292, 11.10.55

Усовершенствование прибора для седиментационного анализа, заключающееся в том, что производится автоматич. измерение прироста кол-ва в-ва на тарелке весов под действием оседающих на нее частиц. При этом с помощью спец. таймера через заранее определенные промежутки времени показания прибора сбрасываются и начинается новая запись. Движение бумаги регистратора производится скачкообразно в момент сброса показаний регистратора. Весы уравновешиваются балансирным мотором при помощи цепочки, наматываемой на вал, связанный с этим мотором. Второй конец цепочки прикреплен к коромыслу весов. Мотор управляется контактами, укрепленными на коромысле весов. Вал связан с механизмом записи через электромагнитную муфту, управляемую таймером. Запись получается в виде ряда штрихов, местоположение которых указывает средний размер частиц (время оседания), а высота — кол-во частиц данного размера. И. Ихлов

21782 П. **Гидравлическое сопротивление с температурной компенсацией. Силверстейн** (Temperature compensated hydraulic resistor. Silverstein Abraham) [The United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2752951, 3.07.56

Для изготовления дроссельного устройства с гидравлич. сопротивлением, увеличивающимся с повышением т-ры, предлагается внутри трубочки из материала со сравнительно малым коэф. теплового расширения, напр. металла, установить вдоль оси полоску из тефлона, после чего трубочку заполнить эпоксидной смолой типа «Ардалит Е134». После затвердевания смолы полоска удаляется и в результате получается щелевидный дроссель, сечение которого уменьшается с повышением т-ры, так как смола имеет значительно больший коэф. теплового расширения, чем трубочка. Такой дроссель можно с успехом применять в качестве сопротивления в цепях гидравлики, где вязкость масла значительно изменяется с изменением т-ры. И. Ихлов

См. также: Современная измерительная аппаратура при произ-ве, распределении, потреблении газа 22658. Градуировка газовых расходомеров 21266. Влагомер 21310. Конструкция каломельного электрода сравнения рН-метра 21312. Фотоэлектроколориметр для растворов кислотных красителей 22385. Определение и регулирование вязкости тяжелых топлив 22713. Автоматизация лакокрасочной пром-сти 23332. Автоматизация контроля кубового крашения 23603. Автоматизация мукомольной пром-сти 23045

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

21783. **О мерах по борьбе с коррозией. Сигэно** （防蝕對策について. 重野隼太）， 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 7, 2—7 (японск.)

21784. **Проблемы коррозии металлов в атомных реакторах. Ито** （原子炉用金屬材料の腐蝕について. 伊藤伍郎）， 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 4, 148—156 (японск.)

21785. **Исследование коррозии, проведенное в металлургических лабораториях Авеста (Швеция). Уве-Берг** (Ricerche sulla corrosione effettuate presso i laboratori dell'acciaieria di Avesta (Svezia). Owe Berg T. G.), Acciaio inossidabile, 1956, 23, № 3—4, 47—87 (итал.)

Отчет о результатах ряда исследовательских работ, проведенных в Швеции в области изучения физ-хим. свойств конц. р-ров к-т, физики металлов и кинетики р-ций, относящихся к растворению и пассивности металлов в к-тах. Я. Лапин

21786. **Завод Electro-Chemical Engineering.**— (Electro-Chemical Engineering. New factory builds plant, mixes chemicals and analyses solutions.—), Corros. Technol., 1956, 3, № 8, 258—259, 265 (англ.)

Описание нового з-да фирмы Electro-Chemical Engineering, Co., Ltd, предназначенного для произ-ва и испытания автоматов Efco-Udylite, применяемых для нанесения гальванич. покрытий, составления рецептур ванн, принятых в гальваностегич. процессах, и анализа электролитов. Е. Зарецкий

21787. **Коррозия железа в растворах различной ионной силы. Марагина А. А.**, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-т им. А. И. Герцена, 1957, 140, 73—75

Изучение зависимости между ионной силой (ИС) р-ра и скоростью коррозии (СК) Fe в 1 *M* и 2 *M* р-рах H_2SO_4 с добавками сульфатов Na, Zn и Al показало, что эти добавки увеличивают ИС р-ра и вместе с тем снижают СК Fe. Влияние сульфатов несколько различно в зависимости от свойств входящих в них катионов. М. Кристаль

21788. **Повреждения конденсаторных трубок конденсационной турбины вследствие электрохимической коррозии. Зелль** (Zerstörungen an Kondensatorrohren einer Kondensationsturbine durch elektrolytische Korrosionen. Sell F. E.), Energietechnik, 1957, 7, № 9, 413—418 (нем.)

Исследование причин коррозии конденсаторных трубок из латуни (Cu 71,8%, Zn 27,5% и Sn 1,05%) конденсационной турбины (охлаждающая вода имела жесткость ~7 *мг-экв/л*, рН 8,0, щелочность 5,0 *мг-экв/л*; шлам содержал 30—50% С, 0,6—0,9% Zn и 3,5% Cu) показало, что повреждения трубок вызваны действием местных элементов, возниканию которых способствовало загрязнение воды угольным шламом (вблизи

электростанции была размещена установка для сушки кокса). Коррозия под действием блуждающих токов происходила во время проведения сварочных работ и имела второстепенное значение. Защитная пленка на поверхности латуни имеет сопротивление 40—50 *ом* и очень прочна; местные повреждения ее приводят к язвенной коррозии. Рекомендуется производить сушку кокса не вблизи градирни; вести наблюдения за источниками постоянного тока и качеством их изоляции; вести текущие исследования электропроводности охлаждающей воды и содержания в ней растворимых металлов; часто контролировать состояние заземления; принимать соответствующие предосторожности (хорошо проводящие зажимы, надежные заземления и т. д.) при выполнении сварочных работ; тщательный контроль за подкислением охлаждающей воды и недопущение передозировки к-ты. А. Мамет

21789. **Влияние среды на коррозионное растрескивание латуни. Ханнон** (Atmosphere affects the stress-corrosion failure of high brass. Hannon C. H.), Corrosion, 1957, 13, № 6, 75—76 (англ.)

Исследование образцов латуни 70/30 во влажной атмосфере, насыщ. озоном (I), показало, что в этих условиях быстро образуется хорошо сцепленная шоколадно-коричневого цвета пленка, состоящая из закиси и окиси Cu, и окиси Zn, при этом не наблюдается ни появления хрупкости, ни изменения в показателях прочности на разрыв и удлинение. Испытания образцов, подвергнутых растягивающим напряжениям, близким к пределу прочности латуни, во влажном I и влажной закиси азота (II) в течение 253 и 132 дней соответственно не вызывали видимого растрескивания; опыты в 10%-ном водн. р-ре NH_4OH привели к образованию множества мелких трещин. При статич. нагрузке образцов испытания в парах NH_3, смеси этих паров с II или с O_2 вызывали растрескивание образцов в течение 24 час. В смеси NH_3 с I образцы не подверглись разрушению в течение 240 час. и при прекращении доступа I разорвались через 24 часа. Иммунизирующее влияние I в присутствии NH_3 объясняется образованием стойкой пленки, обеспечивающей защиту основного металла.

А. Рейхштадт

21790. **Коррозионное растрескивание латуни. Невядомский** (Pękanie korozyjne mosiądzu. Niewiadomski Cyryl), Rudy i metale nieżel., 1957, 2, № 1, 13—20 (польск.)

Обзор по вопросам влияния внутренних напряжений, хим. состава, микроструктуры, условий произ-ва и агрессивной среды на явление коррозионного растрескивания латуни, а также по мерам его предупреждения. Библ. 36 назв. В. Левинсон

21791. **Исследование коррозионной стойкости твердых растворов металлов. III. Система Cd—Hg. Грацианский Н. Н., Каплан М. Л.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 418—423 (рез. англ.)

В продолжение исследования коррозионной стойкости бинарных систем с полной растворимостью в твердом состоянии изучены сплавы Hg-Cd с содержанием 15—70% атомных Hg. Отмечается существование границы коррозионной стойкости у сплавов Hg-Cd в 1 н. HCl (к-та) при 50—60 ат.% Hg, в 3%-ном р-ре NaCl такой границы не обнаружено. Это различие объяснено, исходя из общей предпосылки, согласно которой граница защитного действия может возникнуть лишь при условии, когда скорость диффузии атомов твердого р-ра не успевает восполнить потерю неблагородного компонента сплава, вследствие его растворения с поверхности. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 39916. А. Шаталов

21792. **Первое сообщение — надзор за варочными котлами. Смит** (First report — regional digester activity. Smith C. W.), Tappi, 1956, 39, № 5, 340—342 (англ.)

Приведены результаты обследования состояния варочных котлов (К) 47 предприятий, имеющих 391 К. Установлено, что средняя скорость коррозии К, по сравнению с данными предыдущих обследований, увеличилась. Отмечается необходимость уточнения причин коррозии К сульфит- и сульфатцеллюлозных з-дов и методов борьбы с ней. М. Белецкая

21793. **Защита от коррозии оборудования завода сульфированных масел. Барлинг** (The protection of a sulphonating plant. Barling T. P.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 10, 61—63 (англ.)

Приводятся условия произ-ва сульфированных жирных масел, которые вызывают коррозию при высокой влажности, больших конц-иях SO_2; кроме того рассматривается коррозия оборудования при контакте его с 96%-ной H_2SO_4, с NH_4- и Na-солями, и NaOH. Неудовлетворительны окраски окисью железа и хлорированным каучуком. Хорошие результаты дали покрытия на основе эпоксидных смол. Продукты сульфирования в результате применения этих покрытий не нуждались в очистке от окислов железа, содержание которых снизилось на 75%. А. Шалаева

21794. **Борьба с коррозией теплосилового оборудования. Стивенс** (Corrosion experience at plant McManus. Stephens W. M., Jr), South. Power and Ind., 1957, 75, № 2, 50—52 (англ.)

Силовая 40 000-*квт* станция Мак-Манус расположена на реке Тёртл, соленая вода которой вызывает интенсивную коррозию оборудования. Антикоррозионные мероприятия сводятся главным образом к катодной защите отдельных узлов. Кроме того, осуществлена изоляция больших вентилей. Хлорирование засоленной воды полностью разрешило проблему борьбы с морскими организмами. Не разрешена еще проблема предотвращения точечной коррозии и эрозии труб конденсатора и теплообменника, однако предварительные опыты показали целесообразность установки труб из Cu-Ni-сплава (70% Cu, 30% Ni). В. Лукинская

21795. **Коррозия металлических поверхностей, вызванная потом рук, и способы защиты от нее. Часть II. Эльцер, Эльснер** (Die durch Handschweiß verursachte Korrosion metallischer Oberflächen und Wege zu ihrer Verhütung. Elze J., Oelsner G.), Blech, 1957, 4, № 4, 35—38 (нем.)

Описаны результаты лабор. ускоренных коррозионных испытаний, проведенных с целью выбора замедлителя коррозии (ЗК) для защиты оцинкованных стальных деталей от агрессивного воздействия пота рук рабочих. В качестве агрессивной среды, примерно соответствующей по составу поту рук, применялся р-р, содержащий в 1 *л* NaCl 4 *г*, мочевину 1 *г*, NH_4Cl 3,5 *г*, молочную к-ту (90%) 3 *мл*, CH_3COOH (99%) 0,5 *мл*, масляную к-ту 1 *мл*, пировиноградную к-ту 0,5 *мл*; pH среды доводился до 4,7 с помощью Na_2CO_3 после предварительного удаления CO_2 из р-ра кипячением. В каждом отдельном случае к среде добавлялись различные ЗК в кол-ве 1 *моль/л* (бензоат Na, гликоль, стеарат Mg, аскорбиновая к-та, глюкоза и др., а также ряд высокоактивных азотсодержащих ЗК с конденсируемым бензольным кольцом). Результаты испытаний показали, что наилучшую степень защиты обеспечивают последние в-ва и в особенности препарат AN в присутствии 4 *мл* гликоля, который после получасового инкубационного периода снижает коррозию до ~ 0 (степень защиты равна 94,8%). Гликоль в данном случае служит для увеличения растворимости AN. Выбранный ЗК AN + гликоль, наносимый тонким слоем на оцинкованные детали, обеспечивает также наилучшую защиту от коррозии в промышленной атмосфере. На основе лабор. результатов рекомен-

дуется защитное средство от пота рук в виде пленки, получаемой путем погружения деталей в спирт. р-р, содержащий выбранный ЗК. Конц-ия спирта берется из расчета получения на поверхности металла прозрачной пленки толщиною от 2 до 4,5 *г/м²*. Производственные испытания показали, что этот ЗК в большинстве случаев обеспечивает 100%-ную степень защиты оцинкованных деталей, за исключением тех случаев, когда руки рабочих загрязнены к-тами или металлич. пылью (Cu и латунью); в этих случаях степень защиты снижается до 74%. Часть I см. РЖХим, 1957, 67905. Я. Матлис

21796. **Выбор и защита от коррозии материалов для сетей холодного и горячего водоснабжения. Образование накипи и коррозии при тепловом водоснабжении.** Янссен. **Указания на внешние условия, способствующие борьбе с коррозией.** Зандвелд (Keuze, aantasting en bescherming van materialen voor koud- en warmwatervoorzieningen. Steenvorming en corrosie bij warmwatervoorziening. Janssen C. Wijziging van de uitwendige omstandigheden ter bestrijding van corrosie (o. a. kathodische bescherming). Zandveld B.), Water, 1955, 39, № 11, 148—153; № 14, 195—202 (гол.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 18082.

21797. **Коррозия котлов сернистыми соединениями, содержащимися в топливе.**— (Enquête sur la corrosion des chaudières provoquée par les matières sulfureuses contenues dans les combustibles.—), Inds therm., 1957, 3, № 8—9, 436—440 (франц.)

Коррозия (К) котлов, чаще стальных, чем чугунных, наблюдается при применении жидкого, реже угольного, топлива, содержащего до 2—3,5% S. Причинами К являются недостаточная очистка и плохое состояние вытяжной системы топки, конденсация влаги под сажей и золой, в результате чего разрушается поверхность, соприкасающаяся с продуктами сгорания. В частности, у чугуна изменяется структура. С целью борьбы с К рекомендуется правильный уход за котлом при эксплуатации его и при установках на устранение конденсации влаги, и для чугуна — увеличение содержания Cr. Т. Шалаева

21798. **Изучение коррозии трубчатых холодильников.** **Вышомирский, Рюдигер, Бахран, Дамм** (Beitrag zur Klärung der Korrosion von Kühlerrohren. Wyszomirski A., Rüdiger H., Bachran E., Damm O.), Energietechnik, 1957, 7, № 9, 403—413 (нем.)

Рассмотрены общие вопросы коррозии (К) трубчатых холодильников под действием охлаждающей воды. Исследование коррозионного действия естественной охлаждающей воды на опытные стальные трубки (сварные и бесшовные) при содержании Cu 0,25 и 0,50% и различной обработке поверхности металла показало, что К в искусственно аэрированной воде меньше, чем в водопроводной с ограниченным содержанием O_2. Склонность металла к язвенной К не определяется состоянием его поверхности, и зависит от взаимодействия металла с охлаждающей водой. Общая (равномерная) К определяется в основном содержанием O_2 и мало зависит от содержания CO_2 и электропроводности воды. Агрессивность воды сильно меняется по временам года, что увязывается с изменениями конц-ии O_2. Решающее влияние на К оказывает структура пленки продуктов взаимодействия металла с водой. При неаэрированной воде образуется рыхлая темная пленка, а при аэрации — плотная защитная пленка светлого цвета, содержащая значительно больше $CaCO_3$ и гораздо меньше окислов Fe. Таким образом, агрессивность охлаждающей воды увеличивается с ростом конц-ии O_2, пока не возникает пленка продуктов К металла и выделившихся из воды осадков. При достаточно высокой конц-ии O_2 эта пленка содержит большее кол-во CaO и обладает защитными свойствами. Рыхлая пленка, возникающая при недостатке O_2, мало влияет на ход К, и толщина ее увеличивается значительно быстрее, чем плотная пленка, образующаяся при избытке O_2. В обоих случаях пленка состоит из карбонатов Fe и Ca и окиси Fe; при аэрации воды преобладает $CaCO_3$, а в рыхлой пленке больше всего окислов Fe. Аэрация воды значительно ускоряет распад бикарбонатов в присутствии Fe. Проведены испытания устойчивости покрытия труб горячей сушки на основе формальдегидной смолы (лаки на силиконовой основе не дали положительных результатов). Опыты по покрытию труб лаком по фосфатированной поверхности при толщине пленки 0,012—0,015 *мм* показали, что пленка устойчива при т-ре металла трубы не выше 50—55°. Опытный холодильник при т-ре воды 50—55° работал в течение 11 месяцев и лаковая пленка оставалась в хорошем состоянии (сохранился даже блеск). Отложения накипи на поверхности лаковой пленки рыхлые и легко смываются водой. Согласно данным опытных измерений, коэф. теплопередачи при толщине лаковой пленки 0,1 *мм* уменьшается на 21 и 30% при скорости потока воды 1 и 2 *м/сек*, а при толщине 0,15 *мм* соответственно на 27 и 35%. А. Мамет

21799. **Флюс, не вызывающий коррозии.** **Руппин** (Korrosionsfreie Flußmittel und Reaktionslote. Ruppin K.), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 69, 6 (нем.)

При пайке легких металлов мягкими припоями, в результате взаимодействия флюса, состоящего из $ZnCl_2$, с поверхностью Al, образуются пары $AlCl_3$ и металлич. Zn, который сплавляется с Al, благодаря чему разрушается окисная пленка, препятствующая паянию. Такое же действие оказывают AgCl, AgBr и AgJ, смесь KCl и KJ, $ZnCl_2$ и NaCl. К числу недостатков припоя, содержащего Zn и Sn, относится высокая т-ра пайки, превышающая 400°, и неполное удаление окисной пленки. Флюс, содержащий (в %): $ZnCl_2$ 47; $SnCl_2$ 43; NH_4Cl 8 и NaF, вступающий в р-цию с Al при 320°, целесообразно использовать в сочетании с порошком припоя, состоящего (в %): из Sn 40; Zn 40; Cd 20. Е. Зарецкий

21800. **О коррозионной стойкости в морской воде трубопроводов из меди и ее сплавов.** **Эйххорн** (Zur Korrosionsbeständigkeit von Seewasserleitungen aus Kupfer und Kupferlegierungen. Eichhorn K.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 8—9, 453—456 (нем.)

Для увеличения срока службы трубопроводов в морской воде рекомендуется вместо Cu-труб применять трубы из сплава Cu с 5% Ni, 1% Fe и 0,5% Mn или из алюминиевой латуни с 2% Al и 0,04% As. В первом случае скорость потока воды по трубопроводу можно увеличить до 5 *м/сек*, во втором до 4,6 *м/сек*, хотя на практике не применяют скоростей >3 *м/сек*. Соединение указанных труб рекомендуется осуществлять при помощи Ag-припоя. В. Левинсон

21801. **Влияние различных факторов на скорость коррозии стали морской водой при периодическом смачивании.** **Абрамов Д. М.**, АзэрбССР Элмлэр Акад. хэбэрлэри, Изв. АН АзербССР, 1957, № 8, 31—40 (рез. азерб.)

Исследование скорости коррозии (СК) стали состава (в %): C 0,10, Mn 0,36, Si 0,018, P 0,017, S 0,037 при переменном погружении в дистил. воду, воду каспийского моря и искусственно приготовленные р-ры, состоящие из солей, входящих в каспийскую морскую воду: NaCl (I), $MgCl_2$ (II), $MgSO_4$ (III), $CaCO_4$ (IV), показало, что: 1) при периодич. смачивании морской или речной водой СК представляет электрохим. про-

цесс, идущий с кислородной деполяризацией; 2) р-ры I и II более агрессивны, чем III и IV; при одновременном присутствии хлоридов (I и II) и сульфатов (III и IV) последние несколько уменьшают СК; этим объясняется меньшая СК стали в морской воде, чем в р-рах хлоридов той же конц-ии; 3) при периодич. смачивании максим. коррозия в р-ре I наблюдается при конц-ии 70 *г/л*; 4) увеличение частоты смачивания значительно увеличивает СК, но при частом смачивании (через 1—3 мин.) СК не зависит от частоты смачивания; 5) наибольшая в начальный период испытания СК со временем значительно падает, достигая некоторой практически постоянной величины; 6) повышение т-ры интенсифицирует коррозионный процесс. Опыты с морской водой при периодич. смачивании показывают значительное увеличение СК с повышением т-ры от 5 до 27°. Этим объясняются случаи усиленной коррозии стальных конструкций при периодич. смачивании в летние месяцы в южных районах страны.
А. Тумовский

21802. Исследование коррозии металлов под действием переменного тока. I. Интенсивность коррозии железа под действием переменного тока. Торигоэ (交流腐蝕に關する研究. 第1報. 鉄の交流腐蝕効率について. 鳥越泰), **電氣化學,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 4, 203—208, E47—E48 (японск.; рез. англ.)

Изучено электрохим. поведение Fe в р-рах H_2SO_4 и Na_2SO_4 при наложении переменного тока различной плотности (кривые катодной и анодной поляризации, скорость растворения Fe и выделения H_2). Автор объясняет наблюдаемые явления, исходя из предположения о том, что на поверхности Fe-электрода в цепи переменного тока могут протекать два сопряженных процесса $Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$; $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$. Установленная зависимость от pH интенсивности коррозии Fe и ионизации H_2 обусловлена задержкой процессов ионизации Fe и заряда H-ионов во время положительного и отрицательного полупериодов, замедляющихся по мере увеличения pH р-ра.
А. Шаталов

21803. Коррозия пудлингового железа. Коллари (La corrosione del ferro puddellato. Collari Nello), Calore, 1957, **28**, № 4, 147—153 (итал.)

Приведен результат эксперим. работ по вопросам коррозии и пудлингового железа. Описана структура коррозионного слоя в зависимости от его толщины.
Я. Лапин

21804. Тантал как конструкционный материал в химической промышленности. Хампел (Tantalum makes some products feasible. Hampel Clifford A.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 11, 1979—1981 (англ.)

Общие сведения о свойствах Ta. Отмечается возможность замены стеклянной аппаратуры для хим. процессов на аппаратуру, изготовленную из Ta. Скорость коррозии Ta в 98%-ной H_2SO_4, составляющая при 175° 2,5 μ в год, возрастает при 300° до 8,7 *мм* в год. Ta устойчив в большинстве расплавленных металлов. Отмечается применение Ta для изготовления аппаратуры для дистилляции высококипящих кислотных органич. в-в, а также для изготовления теплообменной аппаратуры. В дистилляционных колоннах, работающих при 260°, изготовленных из пропитанного графита, толщина стенок Ta-труб ≈ 0,38 *мм*. С 1939 г. применение Ta в хим. пром-сти возросло на 1300%.
Е. Зарецкий

21805. Алюминий и его сплавы, используемые для производства химического оборудования. Накаяма (化學工業装置用のアルミニウムとその合金. 中山孝廉), **金屬**, Киндзоку, Metals, 1957, **27**, № 6, 430—437 (японск.)

21806. Взаимодействие горячей воды с поверхностью алюминия. Сато (加熱水のアルミニウム表面への作用. 佐藤一郎), **電氣化學,** Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 1, 8—12 (японск.; рез. англ.)

С целью исследования процесса взаимодействия горячей воды с поверхностью Al-фольги (99,951%) и механизма наполнения анодной окисной пленки измерялся электродный потенциал (П) Al в H_2O с различными pH, р-ре 1% $H_3BO_3 + NH_4OH$ (pH 7,0) и насыщ. р-ре KCl, а также определялось изменение состояния поверхности. В кипящей воде (pH 6,0) и $H_2O + NaOH$ (pH 9,0) П имеет очень отрицательные значения, причем при pH 9,0 более отрицательные, чем при pH 6,0; в насыщ. р-ре KCl П более отрицательный, чем в р-ре 1% $H_3BO_3 + NH_4OH$. Если Al выдерживается на воздухе или в H_2O после кипячения, то его П смещается в более положительную область. Al высокой степени чистоты в кипящей H_2O (pH 9,0) положительнее, чем П Al более низкой чистоты. П анодированного Al в кипящей H_2O (анодирование постоянным током в р-ре 1% $H_3BO_3 + NH_4OH$ (pH 6,9) при $E = 150$ *в* в течение 1 часа и анодирование переменным током в 3%-ном р-ре $(COOH)_2$ при $D_a = 15$ *ма/дм²* в течение 1 часа) смещается к очень отрицательным значениям, а в кипящем р-ре 1% $H_3BO_3 + NH_4OH$ — к несколько более положительным значениям. При введении небольших добавок (0,005—0,00005 *M*) ионов PO_4, AsO_4, WO_4, Mo_7O_{24}, CrO_4 потенциал становится более положительным. При воздействии горячей воды на поверхность Al (анодированного и неанодированного) ионы Al движутся в направлении от поверхности металла, и при этом образуется пленка типа бёмита (α-$Al_2O_3 \cdot H_2O$). Однако эта пленка не обладает хорошими защитными свойствами в кипящей H_2O, и поэтому поверхность Al растравливается, причем П принимает очень отрицательные значения. После промывания или сушки вторичные продукты ионов Al осаждаются на анодных участках активной поверхности в виде гидроокиси, вследствие чего П быстро изменяется от отрицательных значений к положительным. Таким образом бёмит не образуется при гидратации существовавшей до того окисной пленки, а возникает в процессе коррозии Al.
П. Щиголев

21807. О коррозии чистейшего алюминия. Нахтигалль (Über das Korrosionsverhalten von Reinstaluminium. Nachtigall E.), Aluminium (BDR), 1957, **33**, № 2, 95—100 (нем.; рез. англ., франц.)

Химически чистый Al (99,996%) и его сплав с 0,5% Mg, при продолжительном действии кипящей H_2O в условиях повышенной т-ры *t* и давления *p* (близких к условиям в атомных реакторах), подвергались межкристаллитной коррозии (К) уже через 1—2 суток выдержки в автоклаве с дистил. водой. Технич. Al (99,5%) и некоторые сплавы на его основе лучше себя ведут в этих условиях, чем х. ч. Al. Исследование влияния *t* показало, что переход к повышенной К х. ч. Al и его сплава с Mg наступал уже при 105°, интенсивность К возрастала по мере дальнейшего повышения *t* до 150—180°. Первоначально К х. ч. Al при повышении *p* и *t* сосредоточивалась на границах зерен, постепенно захватывая самые зерна. Образцы Al при этом увеличивались в размерах и быстро теряли механич. прочность. Для защиты от К х. ч. Al при высоких *p* и *t* рекомендуется добавка хромата или силиката.
А. Шаталов

21808. Механизм коррозии алюминия в воде при 100°. Карльсен (Mechanisms of aquoeous corrosion of aluminum at 100° C. Carlsen K. M.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 3, 147—154 (англ.)

Металлографическим методом изучались начальные стадии коррозии (К) чистейшего Al (99,99%) и его

сплавов с 1% Ni, 1% Fe, 2% Cu, 1% Si в горячей дистил. воде. К Al и сплавов на его основе распределяется в местах нарушений защитной пленки и носит неравномерный характер. Автор рассматривает механизм К, исходя из р-ции $Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + {}^3/_2H_2$. Чистый Al при 100° подвергался усиленной межкристаллитной К по границам зерен, 2-фазные сплавы Al-Ni и Al-Fe также обнаруживали под микроскопом признаки избирательной К. Высказано предположение, что в результате анодной или катодной поляризации, причиной разрушения окисной пленки является отсутствие анионов, способных восстанавливать ее, либо местное защелачивание р-ра за счет катодного выделения H_2. Обсуждая механизм влияния т-ры на К Al, автор связывает ее усиление с ростом ионного произведения H_2O при повышенных т-рах, благодаря которому область стабильности защитной пленки перемещается в сторону меньших pH и дистил. вода становится более агрессивной средой, чем кислые р-ры. А. Шаталов

21809. Коррозионное. **воздействие щелочей на различные материалы. Зингер** (Acțiunea corozivă a alcaliilor asupra diferitelor materiale. Singer M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 14—15 (рум.)

Рассматривается коррозионная стойкость Fe, чугуна, стали, бронзы, латуни, Pb, Sn, Zn, графита, каучука, пластмасс, фарфора в условиях воздействия р-ров Na_2CO_3, NaOH, KOH различных конц-ий при различных т-рах. Даны общие рекомендации по применению конструктивных материалов, соприкасающихся со щел. р-рами. Я. Матлис

21810. *Железо* **в щелочных растворах, содержащих аммиак. Нильссон** (Über das Verhalten von Eisen in ammoniakalischen Lösungen. Nilsson Gustav), Chem. Technik, 1957, 9, № 8, 479 (нем.)

Приведен пример коррозии образцов Fe в р-ре, содержащем нитрат аммония, аммиак и хлорат натрия. Показано, что в щел. р-рах возможно различное поведение Fe в зависимости от активности поверхности. Отмечается, что Fe с необработанной поверхностью пассивно. Поверхность Fe может быть активирована электрохим., механич. или хим. способом. Наиболее часто активирование происходит электрохимически путем контактирования Fe с Zn. М. Кристаль

21811. Защитные **покрытия для промышленного оборудования. Робертс** (Protective plating equipment. Roberts K. D.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 8, 54—56 (англ.)

Обзор, посвященный вопросам нанесения и применения различных видов антикоррозионных покрытий. И. Ерусалимчик

21812. **Хранилище и трубы из коррозионностойких сталей. Ширхольд** (Behälter und Rohre aus korrosionsbeständigen Stählen. Schierhold P.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7—8, 267—272 (нем.)

Приведены статистич. данные по выпуску нержавеющих сталей (НС) в 1955 г. в Германии и Америке, хим. состав и механич. свойства выпускаемых в Германии для аппаратостроения нержавеющих и кислотостойких сталей. Приведены также хим., физ. и механич. свойства Ni-сплавов Ременит НА (I), НВ (II), НС (III) и HF (IV). Отмечается, что при изготовлении сварной аппаратуры из сплавов I, II и III следует учитывать возможность выпадения в определенном интервале т-р интерметаллич. соединения NiMo и связанное с этим повышение прочностных свойств и снижение коррозионной стойкости (КС). Приведены данные по КС I, II и III в HCl (к-та) в зависимости от т-ры отпуска в интервале 300—1200° и времени выдержки при указанных т-рах. Отмечается необходимость термообработки при 1200° после сварки толстостенных аппаратов из сплавов I и III. Приведено описание выпускаемых в Германии видов биметаллов с плакирующим слоем — нержавеющей сталью, хим. составы и механич. свойства плакируемых металлов. М. Кристаль

21813. **Способ травления в металлообрабатывающей промышленности. Поллак** (Sparsames Beizen in der metallverarbeitenden Industrie. Pollack A.), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, 9, № 27, 327—328 (нем.)

Описывается способ травления (Т) стали в к-тах. Приводятся требования, предъявляемые к травильным присадкам, к числу которых относятся соединения тиомочевины, дибензилсульфоокиси и некоторые ненасыщ. спирты сульфоокисей жирных к-т и др. Отмечается, что для ускорения процесса Т в травильный р-р (ТР) вводят поверхностноактивные в-ва, представляющие ионизирующиеся эмульсии, как продукты конденсации окиси этилена, сульфированный изопропилнафталин и сульфированные производные нефтепродуктов. В США с целью увеличения скорости Т нагревают ТР до высокой т-ры, что позволяет использовать слабоконц. р-ры. В последнее время получил применение осуществляемый на автоматах метод струйного травления стали с использованием фосфорной к-ты, поступающей под давл. 1,2—1,5 *ати*. Регенерация сернокислотного ТР производится путем его охлаждения или концентрирования при т-ре > 100°. Т при 480—540° в расплавленном NaOH с добавкой 2% гидрида натрия позволяет избежать травильной хрупкости. Разработанный в США способ газового Т предусматривает непрерывную обработку деталей при 550—750° в атмосфере, состоящей (в %): из HCl 20, CO_2 40 и N_2 42. Окалина превращается в $FeCl_2$, которое улетучивается. По сравнению с Т в к-те при Т с использованием ультразвука стоимость процесса снижается приблизительно на 30%. При частоте ультразвуковых колебаний, равной 3—30 *кгц*, расход звуковой энергии составляет ≈ 2 *вт/см²*. Е. Зарецкий

21814. **Некоторые вопросы травления нержавеющей стали. Клячко Ю. А., Урюпина Л. М.**, Сб. тр. Моск. веч. металлург. ин-т, 1957, вып. 2, 257—273

Исследован и установлен состав окисных пленок на поверхности сталей 1Х13, 4Х13, Х18Н9Т и сплава ХН, рентгенографич., электронографич., металлографич. и хим. методами. Показано, что: 1) в результате взаимодействия в-в, составляющих окалину, с расплавленным NaOH происходит частичное растворение окислов, обладающих амфотерностью. В присутствии окислителя ход процесса меняется: окисел Cr почти полностью переходит в хромат, закись-окись Fe — в окись Fe; 2) различная травимость сталей марок 1Х13, 4Х13 зависит от кол-ва содержимого С. Большое содержание С в стали 4Х13 вызывает образование большого кол-ва карбидов Cr в основном металле, что уменьшает диффузию атомов Cr во внешний слой для образования окисла на поверхности основного металла. В составе окалины содержится меньшее кол-во окисла Cr, что уменьшает степень разрыхления окалины при щел. методе и, следовательно, затрудняет ее удаление; 3) предложен новый кислотный способ травления с применением поверхностного наклепа листов. Лабор. исследования показали, что применение нового метода дает хорошие результаты: получается гладкая белая поверхность без перетрава. Р. Салем

21815. **Подготовка поверхности металла дробеструйной обработкой. Карл** (Shotblasting developments in metal surface preparation. Carle J.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 5, 49—55 (англ.)

Дробеструйная обработка (ДО) применяется для удаления окалины и обнаружения дефектов поверхности после прокатки. ДО легко осуществляется очистка

внутренней поверхности изложниц, она применяется также для деталей самолета, сочетая очистку поверхности с ее чистовой обработкой. ДО оказывает влияние на механич. свойства материала, упрочняя последний и увеличивая продолжительность его службы. Описаны технологич. процесс и аппаратура, применяемые при различных видах ДО. В. Лукинская

21816. **Выбор способа отделки цинка. Джеймс** (Choosing the right zinc finish: a report of a discussion. James C.), Prod. Finish., 1956, 9, № 11, 73—75 (англ.)

Обсуждаются различные способы отделки поверхности Zn. Рассматриваются условия фосфатирования Zn с последующим напылением пигментированной эмалевой краски горячей сушки, процесс шерардизации и нанесение металлизационных, гальванич. и др. покрытий. Е. Зарецкий

21817. **Обработка поверхности металлов и их защита. Гофман** (Oberflächenbehandlung und-schutz. Hofmann W.), Maschinenmarkt, 1957, 63, № 76, 16—20 (нем.)

Описаны установки для подготовки металлич. изделий под покрытие, а также способы нанесения на них некоторых покрытий, напр. фосфатных. Рассмотрены также практич. вопросы окраски в электростатич. поле, напыления в высоком вакууме и нанесения покрытий металлизацией. В. Левинсон

21818. **Защита от коррозии путем электролитического кадмирования. Норриш** (Corrosion prevention by cadmium plating. Norrish P. E.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 8, 51—53 (англ.)

Указывается на положительность защиты изделий от коррозии путем анодного покрытия кадмием по сравнению с покрытиями из Cu, Sn, Ni и Cr, которые защищают только механически. Приводятся данные о необходимой толщине покрытия и о преимуществах Cd-покрытий перед цинковыми. Сообщается, что последние достижения в разработке Cd-покрытий позволили применить их для защиты от коррозии низколегированных стальных изделий при высокой т-ре. Проблема защиты от коррозии удовлетворительно решается путем применения Ni-покрытий толщиной 5—10 μ плюс 2,5—5 μ Cd, продиффундировавшего при 332,2° в течение 1 часа. Рекомендуется состав и режим работы: CdCN 12,47—24,94 *г/л*; NaCN 24,94—49,88 *г/л*; добавка в виде органич. в-в. *D* 1,07—3,22 *а/дм²*, т-ра комнатная, катодный выход по току 85—98%. Беспрерывность работы ванны обеспечивается контролем свободного циана и поддержанием оптимального значения конц-ии металла. Наличие примесей в ванне в виде Pb, As, Tl, Sb, Sn и Ag вызывает изменение цвета Cd-покрытия, в связи с чем подчеркивается необходимость в применении анодов высокой чистоты. Испытания в солевом тумане показали, что дополнительная пассивация в хромовых р-рах увеличивает срок службы деталей, обеспечивает однородность внешнего вида покрытия, предотвращает образование белых продуктов коррозии и отслаивания покрытия. А. Рейхштадт

21819. **Антикоррозионные свойства железа, защищенного гальваническими покрытиями. Накаяма** (Anti-corrosiveness of plating iron. Nakayama Masakazu), Repts Electr. Commun. Lab., Nippon Telegr. and Teleph. Public Corp., 1956, 4, № 2, 8—14 (англ.)

Рассматривается скорость коррозии (СК) образцов Fe, покрытых Zn, Cu, Ni и Cd. Испытания проводились в морской и промышленной атмосфере, а также в условиях обрызгивания 10%-ным р-ром NaCl при 60 ± 5°. Сделана попытка установить соответствие между испытанием в атмосферных и лабор. условиях. Судя по внешнему виду, при никелировании одинаковая СК отвечает испытаниям длительностью соответственно 6—7 месяцев в промышленной атмосфере и 3 час. в брызгах NaCl, а в случае кадмирования — 20 месяцев и 15 час. При хроматировании, приводящему к образованию на поверхности тонкого Zn-покрытия, состав которого может быть выражен ф-лой $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot nH_2O$, коррозия в морской атмосфере возникала через 9—11 месяцев, а в брызгах NaCl — через 7 час. Е. Зарецкий

21820. **Кадмиевые и цинковые защитные покрытия. Райт** (Cadmium and zinc protective plating. Wright T. E.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 67 (англ.)

Указывается на ошибочность существующего мнения о том, что Zn-покрытия уступают по защитному действию Cd и применяются только вследствие меньшей стоимости. Это мнение основано, по-видимому, на испытаниях при распылении 3%- и 20%-ного р-ров NaCl. Исследования в атмосферных условиях показали, что Zn-покрытие толщиной 72,5 μ дает такую же защиту, как Cd толщиной 150 μ. Подобные результаты получены при испытаниях в естественной морской воде. Cd-покрытия устойчивее Zn только в некоторых особых случаях: при высокой влажности или высоко агрессивной морской атмосфере. Ю. Аронсон

21821. **Металлизационные покрытия для повышения жаростойкости. Франклин** (Metallized coatings for heat corrosion protection. Franklin J. R.), Corros. Technol., 1956, 3, № 10, 326—327 (англ.)

Сопоставляются способы термодиффузионного и горячего алитирования, а также металлизации стали распылением, проводимым с целью повышения жаростойкости. Отмечается, что увеличение жаростойкости стали достигается металлизацией Ni-Cr- и Al-сплавами или же только Al с последующей пропиткой и нагревом покрытия. При нанесении Al для пропитки применяют битумные в-ва. Процесс 33, предназначенный для защиты Fe и C от коррозии в газах, содержащих небольшое кол-во S, при 880—990°, заключается в металлизации Ni-Cr-сплавом и нанесении краски, содержащей суспензию Al, легко диффундирующего через металлизационное покрытие. Процесс 45 предусматривает эффективную защиту Fe и Cr от коррозии в серосодержащих газах при 1000°. На поверхность металла напыляется Ni-Cr-сплав, затем Al, после чего наносится краска-уплотнитель. При нагревании происходит расплавление Al, его быстрая абсорбция Ni-Cr-сплавом и образование Fe-Al-Cr-Ni-сплава. Избыток Al образует защитную пленку Al_2O_3. Этот процесс применим также для обработки деталей из Ni-Cr-сплава. В случае Cu и Cu-сплавов вследствие большого сродства Al к Cu рабочая т-ра изделий должна быть < 600—650°. Е. Зарецкий

21822. **Поведение металлизационных цинковых и алюминиевых покрытий в коррозионных средах. Мансфорд** (Sprayed aluminium and zinc in corrosive environments. Mansford R. E.), Corros. Technol., 1956, 3, № 10, 314—316 (англ.)

Общие сведения о металлизации (М) и факторах, влияющих на свойства металлизационных покрытий (П) (пористость П, выбор металла для М, Zn и Al торговой и высшей чистоты, примеси в Al и др.). В пресной воде Al более эффективно защищает сталь от коррозии, чем Zn. В воде, насыщ. CO_2, стали с металлизационным слоем Al толщиной < 125 μ в течение 48 час. ржавеют, а через несколько дней образование ржавчины прекращается. В отличие от мягкой воды в горячей жесткой воде Zn защищает сталь от коррозии. При нанесении 2-слойных П, состоящих из Zn и Al, подслоем обычно служит Zn. Е. Зарецкий

21823. **Новый ускоренный способ горячего лужения тонкой медной проволоки.** **Хаугвиц** (Neues Warmverzinnungsverfahren mit hoher Geschwindigkeit für Kupferfeindrähte. Haugwitz O.), Draht, 1957, 8, № 8, 336—339 (нем.)

Описана установка для горячего лужения Cu-проволоки (МП) диам. 0,1—0,4 *мм*. В установке применен принцип прямолинейного движения МП, что увеличивает скорость ее движения до 1800 *м/мин* и дает возможность применять алмазный калибр для снятия избытка Sn и, следовательно, значительно снизить себестоимость и увеличить производительность установки. В. Левинсон

21824. **Защита от коррозии конструкций воздушных линий цинковыми покрытиями.** **Краус** (Rostschutz bei Freileitungsbauten durch Verzinkung. Kraus H.), Technik und Betrieb, 1957, 9, № 8, 117—118 (нем.)

Приведены данные о коррозионной стойкости (КС) горячих Zn-покрытий (ЦП) в различных атмосферных условиях. Указана толщина ЦП для стальной проволоки (диам. 2,95—4 *мм* и более), стальных мачт и арматуры из стали и чугуна. Рассматривается возможность применения в некоторых случаях металлизационных ЦП толщиной ⩾0,2 *мм*, которые, однако, ниже КС горячих ЦП. Отмечается возможность дополнительной защиты ЦП с помощью окраски и рекомендуется нанесение окраски не на свежее ЦП, а на ЦП после того, как ему придана шероховатость. М. Кристаль

21825. **Фосфатирование.** **Фишлок** (Phosphating — a review of the scope of the process. Fishlock D. J.), Mech. World and Engng Rec., 1956, 136, № 3448, 486—489 (англ.)

Приводятся общие сведения о процессе фосфатирования (Ф) и свойствах фосфатных пленок. Отмечаются преимущества процесса струйного Ф. Указывается, что продолжительность электролитич. Ф переменным током в нагретой ванне при плотности тока 2,7—5,4 *а/дм*² равна 2—4 мин. Приводятся данные по весу различных фосфатных пленок и продолжительности Ф стали, Al, а также стали и Fe, подвергнутых горячему цинкованию и электролитич. кадмированию. Е. Зарецкий

21826. **Ускоренное фосфатирование.** **Хорев Г. Н.**, Технол. трансп. машиностроения, 1956, № 7, 27—28

Описан способ ускоренного фосфатирования (УФ) стали и чугуна в ванне, содержащей (в *г/л*): $Zn(NO_3)_2$ 5—60, «Мажеф» 30—40, $Ba(NO_3)_2$ 1,2—1,5, при 98—99° в течение 4—5 мин. Испытания проводились при полном погружении в 3%-ный р-р NaCl. Установлено, что по сравнению со щел. оксидированием и обычным фосфатированием по способу «Мажеф» в результате УФ образуется более коррозионностойкое покрытие. Пассивация фосфатной пленки проводилась в 5—10%-ном р-ре бихромата при 18—25° в течение 5—10 мин. Метод УФ, внедренный на з-де транспортного машиностроения, может быть использован для борьбы с задирами трущихся шестерен. Е. Зарецкий

21827. **Усовершенствованный способ нанесения антикоррозионных неметаллических покрытий методом распыления.** **Фойгт** (Sur une technique améliorée de dépôt au pistolet de revêtements anticorrosifs non métalliques. Comptes rendus du VIe Congrès des fabrications mécaniques. Voigt P.), Galvano, 1956, 25, № 238, 39—41 (франц.)

Описан процесс нанесения неметаллич. покрытий на сталь, серый чугун, стальное литье, легкие и цветные металлы, бетон, керамич. изделия с помощью спец. распылителя, запатентованного в Германии. При нанесении пластмасс в виде вязкой жидкости или порошка, напр. полихлорвинила, порошка полиэтилена, полиамида, полистирола, тиокола, полиметакрилата и др., обеспечивается получение сплошного беспористого покрытия с хорошей адгезией. После первого прохода получается толщина покрытия 0,2—0,5 *мм*. Я. Лапин

21828. **Исследование физико-химических свойств расплавленного переохлажденного, стекловидного и перекристаллизованного базальтов. Сообщение 3. Химическая устойчивость расплавленного и перекристаллизованного базальта.** **Абрамян А. В.**, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 3, 181—188 (рез. арм.)

Исследования хим. стойкости естественного фарфоровидного и крупнокристаллич. базальтов (Б) показали, что: 1) перекристаллизованные Б имеют высокую кислотоупорность (> 95%) и щелочеупорность (не ниже 92,5%) в крепких и разб. реагентах; 2) потери веса исследуемого Б постепенно уменьшаются в параболич. зависимости от времени, и через 16 час. образец практически превращается почти в 100%-ный кислотоупорный материал; 3) кусковой неизмельченный Б химически более устойчив, чем в измельченном состоянии. Кусковой Б даже после 800-часовой выдержки в крепких р-рах к-т и щелочей практически не изменяется в весе; 4) при обработке перекристаллизованного Б к-тами и щелочами происходит частичное побеление. После хим. обработки образцы покрываются прочным защитным механич. слоем. Образование пор и шероховатостей не наблюдается; 5) в хим. составе происходят некоторые изменения: содержание SiO_2 и Al_2O_3 увеличивается за счет переходящих в р-ре щелочей и окислов Fe при кислотной обработке образцов. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 51037. Р. Салем

21829. **Поглотительная система для вредных паров, изготовленная из керамики, металлов и пластических масс.** **Геттиг** (Toxic fume exhaust system uses ceramics, metals, plastics. Gettig Joseph H.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 6, 126—128 (англ.)

Описана установка для обезвреживания паро-газовой смеси, выделяющейся при извлечении драгоценных металлов из руд (смесь содержит Cl_2, HCl, окислы азота, пары воды и взвешенные частицы металла). Газопровод из керамич. труб скреплен на прокладках и гибких гофрированных соединениях из фторопласта. Конденсатор выполнен из стали с обкладкой двухслойным полихлорвинилом. Трубные решетки — из полихлорвинила, трубы — из боросиликатного стекла. Интенсивная теплопередача обеспечивается тем, что вода стекает по внутренним стенкам труб в виде пленки, а не заполняет все сечение труб. Поглотитель — скруббер выложен полихлорвинилом, из которого изготовлены и рамы фильтров. Сопла форсунок изготовлены из нержавеющей стали. Сменные патроны фильтров набиты стеклянной ватой. Размеры скруббера ~ 0,75 × 2,4 × 4,5 *м*. Ю. Аронсон

21830. **Покрытия для металлических изделий на основе фенольных смол.** **Янг** (Phenolic coatings for metal products. Young R. B.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 1, 106—109 (англ.)

Описаны 4 основных типа фенольных покрытий. 1. Чистые 100%-ные фенольные смолы. 2. Замещ. или полиоксифенольные смолы (крезольные или резорциновые смолы). 3. Замещенные или блокфенольные смолы, обладающие кроме хим. стойкости, присущей обычным фенольным смолам, еще стойкостью к конц. р-рам щелочей, мыл и детергентов и к сильным окислителям. Эти смолы обладают также лучшей совмещаемостью с эпоксидными, виниловыми и алкидными смолами. 4. Фенольно-масляные лаки, применяемые в праймерах в качестве вяжущего из-за быстрого вы-

сыхания пленки и ее прочности, эластичности, водостойкости и стойкости к маслам и р-рителям. Прозрачные фенольные покрытия обладают хорошей адгезией к неполированной поверхности стали, бронзе, Cu и особенно хорошей к Al, Mg, Zn и Cd, а также к дереву, стеклу, волокну, керамике и многим пластикам. Покрытия имеют гладкую блестящую поверхность и золотистый цвет. Они не теряют блеска после пребывания в течение 3 лет во влажных условиях, в случае защиты их от УФ-лучей. Хорошей эластичностью отличаются фенольно-масляные лаки. Прозрачные фенольные покрытия стойки к кратковременному сухому нагреву до 371°. Фенольные покрытия обладают хорошей стойкостью к минер. и органич. к-там и многим р-рителям. Однако они не рекомендуются для HCl и HNO_3 с конц-ией $> 20\%$. Но их можно применять для H_3PO_4 любой конц-ии и H_2SO_4 до 50%. Особенно надо отметить фенольно-эпоксидные смолы, совмещающие в себе лучшие свойства обеих смол. Фенольные смолы можно наносить распылением, погружением и т. д. Т-ра отверждения лежит в пределах 150—205°. При применении катализатора некоторые смолы могут отверждаться при комнатной т-ре, хотя пленка, отвержденная при комнатной т-ре, обладает меньшей хим. стойкостью. Лучшая адгезия достигается, если последующий слой наносится на неполностью отвержденный предыдущий, и только последний слой отверждается полностью. Т. Фабрикант

21831. **Трубы из полиэтилена. Сорта, размеры, свойства, способ укладки и соединения. Кёлер** (Polyäthylen — Plastikrohre. Lieferarten, Dimensionierung, Eigenschaften, Verlegung und Verbindung. Köhler W.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 2, 69—73 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны размеры, физ. и хим. свойства, а также способы укладки и соединения выпускаемых в ФРГ полиэтиленовых труб марки «Supralen». В. Левинсон

21832. **Защита электротехнических изделий в условиях тропического климата. Часть 2. Исследование сырья и полуфабрикатов. Фриче, Каль** (Tropenschutz elektrotechnischer Erzeugnisse. 2. Teil: Untersuchungen von Werkstoffen und Halbfabrikaten. Fritsche O., Kahl W.), Dtsch. Elektrotechnik, 1956, 10, № 6, 230—236 (нем.; рез. русск., англ.)

Результаты испытаний во влажной камере, имитирующей условия тропич. климата (10 дней при 38° и относительной влажности (ОВ) 95% с последующим охлаждением до 25—28° и многодневной выдержкой при точке росы), электроизоляционных свойств некоторых материалов, применяющихся в электрич. машинах низкого напряжения для приводной и пазовой изоляции, показали, что применение для указанной цели пресс-шпана вызывает понижение электросопротивления во влажных условиях. Полиэтилен также ухудшает свои электроизоляционные свойства во влажной камере, несмотря на небольшую способность к поглощению влаги. Для ряда материалов (полиэтилен, перфоль, триацетат, целлит В, диацетат) определялись влагопоглощение и напряжение пробоя (НП) при выдержке во влажной камере (80% ОВ) над водой и 10%-ными р-рами HCl, HNO_3, H_2SO_4 NH_4OH. Наименьшее влагопоглощение показал полиэтилен, максим.— более 7% — диацетат. Все материалы после продолжительного выдерживания при высокой влажности покрывались плесенью. Полученные кривые НП — время почти во всех случаях после крутого падения в течение первых суток в последующее время имеют горизонтальный ход. По величине НП, измеренного через 100 дней выдержки при 80% ОВ, изученные материалы располагаются в ряд: ацетилфольга, полиэтилен, триацетат, целлит В, диацетат, перфоль. Часть I см. РЖХим, 1957, 33201. А. Шаталов

21833. **Стабильность асфальтовых эмалей. Брамбл** (Stability of asphalt enamels. Bramble Lloyd F.), Pipe Line News, 1957, 29, № 8, 35—36, 38 (англ.)

Покрытия асфальтом обладают большой стойкостью к коррозионным почвам, изменениям погоды и воде. Правильно подготовленные и нанесенные на трубы асфальтовые эмали защищают металл на все время его службы. Т. Фабрикант

21834. **Горячий способ покрытия из каменноугольной смолы с целью защиты от коррозии в морских условиях.**— (Suggested coating specifications for hot application of coal tar enamel for marine environments. NACE technical unit comittee T—1M on corrosion of oil and gas well producing equipment in offshore installations.—), Corrosion, 1957, 13, № 3, 79—80 (англ.)

Рассматриваются методы подготовки поверхности и способы нанесения грунтовки и эмали из каменноугольной смолы, а также требования, предъявляемые к качеству эмалей и покрытий. В. Лукинская

21835. **Защита металла обкладками из эластомеров. Уэрнер** (How to protect metals with elastomeric linings. Woerner L. A.), Mater. Design Engng, 1957, 46, № 2, 95—98 (англ.)

Приводится сравнительное описание синтетич. обкладочных материалов: неопрена, нитрильного и бутил-каучука, хипалона, поливинилхлорида и натурального каучука. Покрытия из неопрена более теплостойки, чем покрытия из натурального каучука, и обладают хорошей хим. стойкостью, особенно в NaOH, фтористых соединениях, жирных к-тах, маслах и др. алифатич. углеводородах. Покрытия из нитрильного каучука стойки к скипидару, толуолу, ксилолу, сероуглероду и ацетальдегиду. Обкладка из бутил-каучука применяется для сильнокоррозионных и окислительных сред при сравнительно повышенной т-ре: 50%-ная H_2SO_4 при 93°; 70%-ная H_2SO_4 при 60°; 20%-ная HNO_3 при 82° и 30%-ная HNO_3 при 71°; 60%-ная HF при 82°. Бутил-каучук стоек ко всем водн. р-рам хим. в-в (за исключением HCl), к животным и растительным маслам. Обкладки из хипалона обладают хорошей хим. стойкостью, стойкостью к окислению и сохраняют эластичность при высоких т-рах. Они стойки к маслам и р-рителям, H_2O_2 (50%-ной), фосфорной к-те до 85%; H_2SO_4 до 80% при 70°, к HNO_3 до 20% при 70°, HF до 48% при 70°. Покрытия из поливинилхлорида устойчивы к азотной и хромовой к-там и применяются для обкладок травильных ванн (20% HNO_3 + 4% HF при 60° и окиси хрома 6,2 *г/л* при 71°). Т. Фабрикант

21836. **Защитное покрытие внутренней поверхности жестяных банок. Чу** (That protective coating on the interior of beverage cans. Chew J. A.), Industr. Finish., 1957, 33, № 3, 32—34, 36, 40 (англ.)

Дано описание автоматизированного процесса изготовления жестяных банок для пива и др. напитков, который состоит в грунтовке поверхности листа, предназначаемого для изготовления банок, их пайки и нанесения винилового покрытия на их внутреннюю поверхность, а также высушивания их в конвекционных газовых печах. В. Лукинская

21837. **Свинцовые краски для защиты от коррозии. Хабберлинг** (Werden die Bleifarben im Rostschutz «entbehrlich»? (Ergänzungen zu Beitrag. Hebberling Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, 6, 345 (нем.)

Отмечается, что электрохим. действие Pb_3O_4 не зависит от хим. состава связующего, и что защитное действие пигмента не обусловлено, как до сих пор считали, образованием Pb-мыл. В ряде случаев определенным защитным действием обладают также двух-

компонентные грунты, содержащие окись Zn, хроматы и фосфорную к-ту, так называемые Ваш-праймеры. Начало см. РЖХим, 1957, 25451. Ф. Сломянская

21838. **Изучение защитных свойств лакокрасочных покрытий электрохимическим методом.** Каргин В. А., Карякина М. И., Берестнева З. Я., Хим. пром-сть, 1956, № 5, 20—24

Описан электрохим. метод определения защитных свойств лакокрасочных покрытий. Установлено, что прочность сцепления пленки с поверхностью металла является одним из основных факторов, определяющих качество покрытия. Для улучшения сцепления с лакокрасочной пленкой поверхность металла следует фосфатировать, грунтовать, полировать и т. д. Катодная поляризация приводила к выделению на Fe водорода, диффундирующего через пленку в р-р, а при плохом сцеплении пленки с металлом — к отрыву пленки. При последующей анодной поляризации в участках отрыва пленки от металла возникала коррозия. При катодной поляризации кривая стойкости лака (электроды покрывались лаком КФБ) в зависимости от его толщины для полированной, фосфатированной, а также для поверхности, обработанной шкуркой, проходит через максимум. С увеличением напряжений в пленках кол-во образующихся очагов коррозии возрастало. Е. Зарецкий

21839. **Электрофоретическое нанесение лаковых пленок на поверхность металлов.** Кошурников Г. С., Сб. науч. тр. кафедр матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 91—94

При электрофоретич. способе нанесения лака на поверхность мягкого железа пленка имеет лучшие защитные свойства, чем пленка, нанесенная методом погружения в 10%-ный р-р HCl. Коэфф. усиления защитного свойства пленки равен 5—6. Пленки, нанесенные по этому способу, в 1,2—1,3 раза толще пленок, нанесенных методом погружения. Т. Фабрикант

21840. **Применение антикоррозионного органического покрытия по оксидированной поверхности мягкой стали и алюминия.** Кошурников Г. С., Немилова И. В., Сб. научн. тр. кафедр матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 95—102

Хорошая адгезия антикоррозионного покрытия с поверхностью металла улучшает качество покрытия. Исследования, проведенные с целью увеличения прочности покрытия из лака 41-Т, показали, что нанесение его на предварительно оксидированную поверхность мягкой стали и Al значительно повышает коррозионную стойкость пленки лака к 10%-ной HCl (к-та). Оксидирование производилось путем обработки стали конц. HNO_3 с последующей сушкой. Т. Фабрикант

21841. **Контроль и повторное окрашивание стальных баков для воды.** Джэксон (Inspecting and repainting steel water tanks. Jackson J. O.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 4, 153—156 (англ.)

Приводятся данные по подготовке поверхности к окраске резервуаров для воды и рассмотрены вопросы коррозии сосудов, работающих под давлением. Я. Лапин

21842. **Новые области применения игурита.** Хейдер, Бопп (Neuere Entwicklung auf dem Iguritgebiet. Heyder W., Bopp A.), Chem. Technik, 1955, 7, № 5, 249—252 (нем.)

Описаны теплообменники и центробежные насосы, выполненные из щелоче- и кислотостойкого игурита. Ельцов

21843. **Правило поверхностей и тормозящее действие замедлителей при электрохимической коррозии.** Хёмиг (Flächenregel und Inhibitorwirkung bei der elektrochemischen Korrosion. Hömig H. E.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 6, 321—324 (нем.; рез. англ., франц.)

Классическое правило поверхностей можно выразить ф-лой $d_1 : d_2 = \varepsilon_2 : \varepsilon_1$, где d_1 и d_2 — глубинные показатели коррозии, а ε_1 и ε_2 — соответствующие значения отношения поверхности анода к сумме поверхностей анода и катода. Выведено ур-ние с широкой областью применимости: $d_1 : d_2 = [\varphi(\varepsilon_1) : \varphi(\varepsilon_2)] \cdot (\varepsilon_2 : \varepsilon_1)$, где $\varphi(\varepsilon) = 2\varepsilon(\varepsilon - 1)/\varepsilon \exp\beta : (\beta + \alpha)$, β и α — положительные величины в ур-ниях поляризации соответственно катода и анода, характеризующие поляризуемость этих электродов. Классич. правило является частным случаем этого ур-ния и справедливо только при электрохим. коррозии со смешанным контролем. Имеются определенные условия, когда это правило соблюдается точно, а в других условиях — приблизительно. Допуская ряд упрощений, показана связь между правилом и действием анодных замедлителей коррозии; эта зависимость подтверждается практически. А. Мамет

21844. **Полифосфаты натрия и их применение в качестве замедлителей коррозии.** Инделли (I polifosfati di sodio e li loro impiego come inibitori di corrosione. Indelli A.), Metallurgia ital., 1957, **49**, № 5, 333—336, 340 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Натриевые соли конденсированных фосфорных к-т отличаются термодинамич. метастабильностью и относительной хим. инертностью, препятствующей быстрому превращению их в простые фосфаты. Некоторые из этих в-в (низкомолекулярные) имеют кристаллич., а другие (высокомолекулярные) явно колл. структуру. Имеется также много соединений промежуточного характера. Замедление этими в-вами скорости коррозии Fe требует наличия в р-ре кислорода и ионов Ca, а также интенсивной подачи фосфатов к поверхности металла путем перемешивания жидкости. Это явление связано, с другой стороны, с образованием на металле тонкой защитной пленки, различаемой интерференцией. А. Мамет

21845. **Необходимое количество антикоррозионного адсорбента влажности.** Балаж (A korróziógátló páraelvonó szükséges mennyisége. Balázs Pál), Csomagolástechnika, 1956, **1**, № 3—4, 19—22 (венг.)

Рассматриваются условия, определяющие необходимое кол-во влагозащитного адсорбента, применяемого при транспортировке упакованных изделий. Д. Пюшпеки

21846. **Торможение коррозии медно-свинцовых деталей при эксплуатации дизелей.** Томас, Харл, Ричардсон, Боумен (Copper-lead bearing corrosion inhibition in diesel service. Thomas J. R., Harle O. L., Richardson W. L., Bowman L. O.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1703—1708 (англ.)

Изложены теоретич. соображения и результаты исследований по вопросам механизма коррозии Cu-Pb-деталей дизельных двигателей под действием окисленных смазочных масел. Рассмотрены также вопросы торможения коррозии с учетом наличия в конструкциях современных дизелей Ag-сплавов, которые корродируют под действием обычных присадок, содержащих S. А. Мамет

21847. **Применение мылонафта для защиты порошкообразной меди против коррозии.** Помосов А. В., Крымакова Е. Е., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 69, 74—77

См. также РЖХим, 1957, 29228

21848. **Протекторные свойства сплавов алюминия с элементами второй группы периодической системы.**

Сейфер А. Л., Элми эсэрлэр, Азерб. унив. Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 1, 39—53 (рез. азерб.)

Проведенные эксперим. работы позволяют судить о протекторных свойствах бинарных и тройных сплавов Al с элементами второй группы периодической системы. Опыты проводились с морской водой, р-рами поваренной соли и сульфата натрия. Приведены таблицы и кривые зависимости электродных потенциалов исследованных сплавов от плотности тока и р-ра электролита. П. Клепцов

21849. Одновременное применение красок и катодной защиты металлических конструкций в пресной воде. Готода, Сато (淡水中における氣電蝕と塗装の併用に關する研究. 後藤田正夫, 佐藤靖), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 4, 208—213, E49—E51 (японск.; рез. англ.)

Исследование ряда красок с точки зрения их пригодности для применения совместно с катодной защитой для предохранения от коррозии сооружений гидроэлектростанций и резервуаров питьевой воды в поездах показало, что маслорастворимые краски подвергаются значительному разрушению, в то время как на краски, изготовленные на основе кумароно-инденовой смолы, поливинилхлорида или хлорированного каучука, ток не влияет. Измерялось также распределение потенциала на поверхности стальных изделий, покрытых краской в сочетании с Mg-анодами. Установлено, что однородность распределения потенциала зависит от условий нанесения покрытия. В целом авторы считают, что применение красок и катодной защиты может обеспечить коррозионную стойкость металлич. конструкций и изделий в пресной воде. В. Левинсон

21850. Катодная защита баков пивоваренного завода. Хаббард (Cathodic protection of brewery liquor tanks. Hubbard A. W.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 10, 57—58 (англ.)

Для осуществления катодной защиты баков с холодной жидкостью на пивоваренном з-де достаточен однофазный ток с частотой 50 периодов и напряжением 230 *в*, подаваемый через выпрямитель на графитовые аноды, закрепленные в изолирующих подставках на днищах баков. Защитные потенциалы установились через месяц. Внутренняя поверхность баков покрылась белым налетом известковых солей и коррозия прекратилась. Т. Шалаева

21851. Катодная защита корпусов судов. II. Исследование потенциала корпуса плавающего судна. Юхневич (Katodowa ochrona kadłubów okrętowych. II. Badanie potencjału kadłuba płynącego statku. Juchniewicz R.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 273—276 (польск.; рез. русск., англ.)

Измерение потенциала (П) корпуса судна (КС), движущегося с различной скоростью (до 8 узлов), показало, что П практически остается постоянным по всей длине КС и имеет значение от —645 до —660 *мв*. На значение П не влияет работа гребного винта, носовой части, а также ветер, дождь и волнение воды. Т-ра воды оказывает заметное влияние на П КС. Для обеспечения катодной защиты КС как в движении, так и во время стоянки необходимо снизить его П на 150—200 *мв* (в зависимости от т-ры морской воды) по отношению к Ag/AgCl-электроду. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 67928. В. Левинсон

21852. Справочник по катодной защите. Осборн, Шрибер, Брукс, Джоргенсен, Дуглас (Cathodic protection handbook. Osborn Oliver, Schrieber C. F., Brooks W. B., Jorgensen R. C., Douglas Burke), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 6, 116—128 (англ.)

Описаны условия катодной защиты (КЗ) конденсаторов и теплообменников. Приводится ряд значений потенциалов различных металлов в морской воде относительно медносульфатного электрода. Дается конструкция Mg-анода и сроки его работы в воде различного уд. сопротивления. Описывается защита внутренней поверхности трубопроводов большого диаметра для морской воды. Дается описание КЗ судов, лодок и барж. Выход тока анодов регулируется нанесением на анод слоя пластмассы. Необходимый защитный ток в морских условиях для стационарных неизолированных поверхностей составляет 21,5—32,3 *ма/м²*, для движущихся неизолированных 54—107 *ма/м²* и для движущихся окрашенных 43—86 *ма/м²*. Приводятся защитные плотности тока для различных скоростей движения воды при КЗ изолированных и неизолированных поверхностей шпунтовых стенок, решеток, задвижек, деталей насосов и т. д. При КЗ подземных трубопроводов критерием защиты является защитный потенциал от —0,80 до —0,85 *в* по медносульфатному электроду. Трубопровод должен быть изолирован и обернут. Приводятся величины интервалов между отдельными анодами для участков различного сопротивления при различных диаметрах труб от 4" до 36". Отдельно приводятся величины интервалов для выделенных участков пониженного сопротивления, находящихся в зонах общего, более высокого сопротивления. Дается выход тока из различных анодов, стоимость КЗ. В. Притула

21853. Основы катодной защиты. II. Морган (Fundamentals of cathodic protection (2). Morgan John H.), Corros. Prevent. and Control. 1956, 3, № 10, 33—37 (англ.)

Рассматриваются основные положения электрохим. защиты. В случае применения гальванич. Zn- или Mg-анодов необходима засыпка из глины и гипса, уменьшающая сопротивление анода и увеличивающая его эффективность. В почвах высокого сопротивления, однако, обычно применяют катодную защиту с наложенным током. В качестве анода применяются графитовые стержни, пропитанные парафином или смолой. Графит не рекомендуется применять при плотности тока на аноде более чем 21,5 *а/м²*, хотя имеются случаи успешного применения его и при плотностях в 54—86 *а/м²*. Наибольшие потери напряжения имеют место в заземлении. Приводятся ф-лы для расчета сопротивления заземления и ф-лы распределения потенциала вдоль защищаемой линии для станций бесконечной и конечной длины. В случае защиты массивных сооружений ограничение защиты может зависеть от изменения потенциала в электролите, что связано с конфигурацией катодной поверхности или с удаленностью анода. Первый случай носит название электролитного контроля, а второй — контроля расположением. Пример 1-го контроля имеет место при внутренней защите труб, примером 2-го является защита корпуса судна. Наиболее труден для расчета контроль сопротивлением, который имеет место при одновременной защите нескольких параллельных объектов. Для устранения вредного влияния токов катодной защиты на соседние сооружения рекомендуется применять небольшие по мощности установки и увеличивать переходные сопротивления конструкции — почва как на защищаемой, так и на соседней поверхности, что достигается путем их изоляции. Защитные покрытия почти всегда применяются одновременно с катодной защитой. В морской воде катодной защите сильно помогают отложения солей на защищаемой поверхности, главным образом карбонатов Ca и Mg. Поэтому иногда искусственно создают пленку таких солей, применяя вначале повышенный ток. Так, напр., в течение первых дней применяют ток плотностью 320—430 *ма/м²*, после

чего для поддержания защиты бывает достаточно плотности всего 21—32 *ма/м²*. Некоторые металлы, как, напр., Pb и Al, могут корродировать в катодных условиях. Однако в случае контакта со сталью Al, напр., может быть защищен сдвигом своего естественного потенциала в —0,65, —0,70 *в* до значений всего —0,85 *в*. При катодной защите необходимо, чтобы перерыв длился не больше дня, при суммарных перерывах защиты не более чем на половину общего срока действия защиты. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 29231.
В. Притула

21854. **Катодная защита от коррозии балластных танкеров.** Леппер (Katodiskt korrosionsskydd av barlasttankar. Lepper J.), Tekn. tidskr., 1957, 87, № 33, 751—756 (шведск.)

Обзор. Схема и принципы катодной защиты (КЗ) металлов, в частности Fe, и практич. применение КЗ для предотвращения коррозии (точечной и др.) балластных танкеров. Рекомендуются Mg-аноды, которые в определенном порядке размещаются в танкере.
М. Голомбик

21855. **Ускоренные испытания гальванических покрытий в камерах с обрызгиванием.** **Мендицца** (The standard salt-spray testis it a valid acceptance test? Mendizza A.), Plating, 1957, **44**, № 2, 166—171, Discuss., 171—175 (англ.)

Описаны результаты обширных эксперим. исследований по вопросу о возможности применения стандартных испытаний ASTM при оценке эффективности гальванич. покрытий в условиях морской атмосферы (метод B-117 ASTM). Испытанию подвергались следующие покрытия (толщина в *мм*): 0,038 Ni; распыленная Cu + 0,038 Ni; 0,023 Cu + 0,015 Ni; 0,032 Ni; [illegible] Ni и 0,019 Ni. Поверхностный слой составлял 0,0005 *мм* Cr. Оценка производилась по числу образовавшихся коррозионных пятен. Продолжительность испытаний 48—96 час. Из представленных диаграмм можно видеть, что однозначных выводов по коррозионной стойкости одинаковых образцов не представляется возможным сделать. Во многих случаях большее число коррозионных пятен приходится на более толстые пленки.
Е. Калинина

21856. **Объемный метод исследования коррозии металлов при периодическом смачивании их электролитами.** **Розенфельд И. Л., Жигалова К. А.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 6, 687—689

Описывается конструкция прибора, позволяющая изучать кинетику коррозионного процесса по кол-ву поглощенного O_2 как при любой упругости пара, создаваемой смачивающим электролитом, так и при любой заданной упругости пара, а также при различных режимах смачивания и при погружении в электролит, в пленке электролита, наносимой на металлич. поверхность перед опытом. Показано, что малоуглеродистые стали при периодич. смачивании 0,5 н. NaCl в невозобновляемой пленке электролита имеют скорость коррозии в 2—3 раза выше, чем в объеме. При смачивании образца 1—4 раза в сутки скорость коррозии возрастает в 4—7 раз. Установлено, что сталь 3, смачиваемая 0,5 н. NaCl один раз в час при 42%-ной относительной влажности воздуха, абсорбирует O_2 больше, чем при влажности 98%, и что увеличение скорости коррозии с уменьшением влажности воздуха связано с увеличением скорости катодного процесса при испарении электролита с поверхности металла.
Р. Салем

21857 К. **Химическая аппаратура из кислотоупорной керамики.** **Смирнов Л. А., Кантакузен А. В.** (Коррозия в хим. произ-вах и способы защиты, вып. 10). М., Госхимиздат, 1957, 166 стр., илл., 6 р. 25 к.

21858 П. **Способ нанесения защитного покрытия.** **Слай, Линч, Ранк** (Protective coating method. Slyh John A., Lynch James F., Runch Roger J.) [Battelle Development Corp.]. Пат. США 2749254, 5.06.56

Патентуется состав (С) и режим нанесения на поверхности графита для защиты последнего от окисления и разрушения при высокой т-ре. Композицию получают путем смешения 79,4% порошка дисилицида Mo, размолотого до тонкости — 200 меш, с 7,6% термореактивной водорастворимой смолой и 13% воды. Фенолформальдегидные, фенолфурфурольные и метилцеллюлозные смолы дают удовлетворительные результаты. На предварительно очищ. и смоченную водой поверхность графита наносят С методами распыления, окунания или натирания щеткой, затем его высушивают на воздухе и подогревают при 176,67° в течение 30 мин. для удаления воды и полимеризации смолы. Для окончательной полимеризации смолы покрытое изделие подогревают в атмосфере аргона при 2148,89—2260° в течение 10 мин. После охлаждения на поверхности графита образуется плотное, хорошо сцепленное, твердое защитное покрытие в виде глазури. При испытании в сильноокислительной атмосфере при 1982,22° покрытие не было разрушено после 12 циклов 30 сек. экспозиции. Те же испытания незащищ. образца показали полное его окисление и разрушение.
А. Рейхштадт

21859 П. **Способ покрытия изделий металлическими слоями, особенно для пайки плохо спаивающихся металлов, путем применения колебаний высокой частоты.** **Маркс, Шпёнеман** (Verfahren zum Überziehen von Körpern mit Metallschichten, insbesondere zum Löten schwer lötbarer Metalle unter Anwendung von Schwingungen hoher Frequenz. Marks Hans, Spönemann Karl) [Siemens-Schuckertwerke A.-Ges.]. Пат. ФРГ 943151, 9.05.56

Патентуется способ получения металлич. покрытий, обладающих способностью спаиваться, путем применения механич. колебаний высокой частоты. Покрытие наносится методом окунания. Отличительной особенностью метода является нагревание изделий перед погружением в ванну.
Е. Зарецкий

21860 П. **Торможение коррозии.** **Уоктер, Стиллман** (Corrosion inhibition. Wachter Aaron, Stillman Nathan) [Shell Development Co.]. Пат. США 2752221, 26.06.56

Патентуется способ защиты металлоизделий от коррозии с помощью летучих замедлителей коррозии (ЛЗК), в качестве которых обычно применяются соли азотистой к-ты и органич. основания, обладающие упругостью паров при 21° ⩾ 0,0002 *мм* рт. ст. Для стабилизации ЛЗК добавляется азотсодержащее органич. основание или его соль карбоновой к-ты. Содержание указанного основания должно несколько превышать 0,4% от веса обоих реагентов, смесью которых можно также пропитывать упаковочную бумагу. К таким смесям относятся нитрит дициклогексиламмония и дициклогексиламин, нитрит диизопропиламмония и другие нитриты диалкиламмония и соответствующие диалкиламины. Приведены результаты опытов, показывающие эффективность указанных ЛЗК.
А. Мамет

См. также: Существование фладе-потенциала на ингибированном железе 20774. См. раздел *Лаки, краски* **и рефераты:** Применение пластмасс для химич. оборудования 23166. Краски на основе хлорированного каучука 23407. Фторсодержащие эластомеры, стойкие против действия высоких т-р и агрессивных сред 23416.

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

21861. **Достижения в определении жесткости воды комплексометрическим методом. Нильш** (Fortschritte in der komplexometrischen Wasserhärtebestimmung. Nielsch Walter), Glas-Email-Keramo-Technik, 1956, 7, № 8, 287—291; № 9, 331—355 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведена пропись раздельного определения общей, кальциевой и магниевой жесткости неумягченной и умягченной воды титрованием комплексоном III в отсутствие мешающих примесей (индикаторы — мурексид и эриохромчерный Т), а также при высоких конц-иях бикарбонатов и фосфатов. Присутствие Al^{3+} маскируют добавкой триэтаноламина; присутствие Fe (и других тяжелых металлов) — добавкой пирролидиндитиокарбамата, 2—3-димеркаптопропанола и KCN. М. Лапшин

21862. **Применение фотометрии в анализе воды. Польский** (Application of photometry to water analysis. Polsky J. W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 11, 433—436 (англ.)

Описано фотометрич. определение сульфатов, основанное на переведении их в $BaSO_4$ в кислой среде в присутствии глицерина. В интервале конц-ий 0—40 *мг/л* абсорбция света прямо пропорциональна конц-ии SO_4^{2-}. Метод особенно рекомендуется для конц-ии SO_4^{2-} 0—10 *мг/л*. Г. Крушель

21863. **Определение фенолов в воде и в промышленных сточных водах. Сравнение аналитических методов. Молер, Джейкоб** (Determination of phenolic-type compounds in water and industrial waste waters. Comparison of analytical methods. Mohler Edward F., Jr, Jacob Lawrence N.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 9, 1369—1374 (англ.)

Произведено сравнение следующих методов: 1) стандартного по Гибсу, 2) нитрозофенольного, 3) 4-аминоантипиринового, 4) ИК-спектрофотометрич., 5) УФ-спектрофотометрич. Дана подробная характеристика точности и интервала конц-ий, при которых может применяться каждый метод, их преимущества и недостатки, время, потребное для анализа. Наибольшей точностью и чувствительностью (порядка 1 *μг/л*) обладает 4-аминоантипириновый метод. Б. Краснов

21864. **Определение малых количеств акрилонитрила в сточных водах. Даус, Хамнер** (Determination of small amounts of acrylonitrile in aqueous industrial streams. Daues G. W., Hamner W. F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1035—1037 (англ.)

Определение акрилонитрила (I) в малых конц-иях основано на концентрировании его азеотропной перегонкой с CH_3OH (II) и полярографич. анализе. Смешивают 500 *мл* СВ, 5 *мл* конц. H_2SO_4 и 25 *мл* II и перегоняют со скоростью 1 *мл/мин*. Первые 12 *мл* погона собирают тремя отдельными равными фракциями. Длительность перегонки ~ 45 мин. (В присутствии полярографически активных альдегидов или кетонов одновременно с H_2SO_4 добавляют избыток 2,4-динитрофенилгидразина и кипятят 1 час с обратным холодильником до прибавления II). При конц-ии I в СВ 100—1000 *мг/л* 1-ю фракцию разбавляют в 100 раз 0,1 *М* р-ром иодистого тетраметиламмония, 2-ю и 3-ю в 10 раз. При конц-ии I < 100 *мг/л* используют только 2 первые фракции, разбавляя их в 10 раз. Для каждой фракции находят кривую зависимости напряжение — сила тока (в интервале от —1,3 до —2,1 *в*). Электрод сравнения — Hg. Гладкая кривая и большая плоская площадка указывают на отсутствие других полярографически активных примесей. Диффузионный ток измеряют при —2,05 *в* и определяют конц-ию I по предварительно составленной калибровочной кривой. Минимально определяемые конц-ии ~ 0,1 *мг/л*. М. Пасманик

21865. **Видоизмененный метод определения меди в котловой воде. Паркхаус** (A modified method for the determination of copper in boiler feed water. Parkhouse D.), Chemistry and Industry, 1957 № 8, 224—225 (англ.)

С целью сокращения затраты времени комплекс Cu^{2+} с диэтилдитиокарбаматом рекомендуется экстрагировать CCl_4 однократно (не добиваясь полноты) в строго стандартных условиях и также готовить р-ры для построения калибровочной кривой. При фотоколориметрировании применяют фиолетовый фильтр 601. Метод позволяет работать с точностью до 1 *γ/л*. Для определения общей конц-ии Cu пробу отбирают в колбу емк. 1 *л*, содержащую 0,5 *мл* конц. HNO_3. Н. Полянский

21866. **Колориметрическое определение фосфатов в котловой воде в виде синего фосфорномолибдатного комплекса. Фудзита** (ボイラー水中の燐酸の比色定量法について. 藤田弘治), 資源科學研究所彙報, Сигэн кагаку кэнкюсё ихо, Misc. Repts Res. Inst. Natur. Resources, 1956, № 41—42, 81—86 (японск.; рез. англ.)

Для создания оптимальных условий рекомендуются следующие конц-ии реагентов в р-ре: H_2SO_4 1 н. $(NH_4)_2MoO_4$ 0,75%, $SnCl_2$ 0,024%. При данной кислотности кремнекислота и таннин не мешают определению. Допустимо присутствие NaCl в конц-ии 10 *г/л*, Na_2CO_3 2 *г/л*, Na_2SO_3 60 *мг/л*. Помехи, создаваемые $NaNO_3$, устраняют добавлением 8 *г* NH_4Cl на 1 *мг* $NaNO_3$ с последующим кипячением 20 мин. Фосфаты взаимодействуют с находящимися в осадке $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$; поэтому осадок должен быть отфильтрован тотчас же по отборе проб. Н. Канаев

21867. **Определение кислорода в котловой воде. Янссен, Смит** (Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Kesselspeisewasser. Janssen C., Smit G. B.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 276—284 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено сопоставление точности определения следующими методами: (1) Винклера; (2) Виккерта (Vom Wasser, 1950/51, 18, 337); (3) Мак-Крама и Кенни (J. Amer. Water Works Assoc., 1929, 21, 400); (4) Адамса, Бернетта и Келлера (Proc. Amer. Soc. Testing Materials, Preprint, 1943, 43, 1240); (5) Алмера, Рейнара и Деккера (Proc. Amer. Soc. Testing Materials, Preprint, 1949, 43, 1258). Наибольшей точностью и чувствительностью обладают методы (4) и (5). Продолжительность определения методом (5) меньшая. Погрешность определения 0,4 *γ/л*. Изучено влияние присутствия Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, NO_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}. Установлено, что Cu^{2+}, NO_3^-, SO_3^{2-} не мешают определению. Для устранения мешающего влияния других примесей рекомендуется предварительное фильтрование воды через лабор. H-OH-ионитный фильтр; конц-ия O_2 при такой обработке не изменяется. А. Н.

21868. **Санитарно-гигиеническая характеристика реки Вислы между Варшавой и Плоцком. Цабейшек, Козёровский, Маляновский, Станиславская** (Charakterystyka higieniczno-sanitarna rzeki Wisły na odcinku Warszawa — Płock. Cabejszek Irena, Koziorowski Bohdan, Malanowski Zbigniew, Stanisławska Janina), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 5, 165—172 (польск.)

Исследования, проведенные в 1956 г., показали, что с гигиенич. точки зрения Висла выше Варшавы загрязнена незначительно. Сильное загрязнение обнаружено на участке от устья главного коллектора в

Варшаве до устья Буга. Ниже вода Вислы становится значительно чище вследствие впадения большого кол-ва бужской воды. Библ. 21 назв. Т. Бржевская

21869. **Влияние промышленных сточных вод на р. Волгу и Куйбышевское и Сталинградское водохранилища.** **Гусев А. Г.**, Тр. пробл. и темат. совещаний. Зоол. ин-т АН СССР, 1957, вып. 7, 121—126

Изучено загрязнение Волги промышленными СВ в районе от Чебоксар до Саратова. Установлено, что в большинстве случаев влияние сброса СВ в осенне-летнее время ликвидируется в 8—10 *км* ниже их сброса; зимой в маловодные годы местами наблюдается замор рыбы. Наиболее стойким является загрязнение реки нефтепродуктами (I), конц-ия которых в районе Куйбышева и Саратова составляет 3—31 *мг/л*. I распространяются на 200—300 *км* по течению, что вызывает гибель рыбы или портит ее вкусовые качества. В лабор. условиях при конц-ии I 0,5 *мг/л* рыбы приобретали запах нефти через сутки пребывания в воде. Ожидается, что Куйбышевское водохранилище будет чище Сталинградского. Их использование для рыбного хозяйства станет возможным при улучшении очистки СВ от I. М. Губарь

21870. **Опыты по исследованию процессов загрязнения грунтовых вод.** **Форнелл, Дей, Пейдж** (Experimental ground water pollution at Anchorage, Alaska. Fournelle H. J., Day E. K., Page W. B.), Public Health Repts, 1957, **72**, № 3, 203—209 (англ.)

Описана методика и приведены результаты многолетнего исследования путей и скорости распространения хим. и биологич. загрязнений в грунтовых водах (ГВ). Опыты проводились на участке с глубиной залегания ГВ 1,5—1,8 *м*. Установлено, что поступающие в ГВ загрязнения распространяются узкими клиньями преимущественно в одном каком-либо направлении со скоростью до 0,6 *м* в сутки для красителя (уранин) и до 0,15 *м* в сутки для бактерий. Дальность продвижения одной дозы: красителя 30 *м*, бактерий 15 *м*. Краситель обнаруживался в 38 из 48 проб ГВ через 2 года и 10 месяцев после поступления в ГВ. Наиболее стойкий вид бактерий (*Streptococcus zymogenes*) обнаруживался в течение 327 дней. Ю. Скорецкий

21871. **Сравнительная оценка некоторых показателей загрязнения морских вод.** **Алфимов Н. Н.**, Гигиена и санитария, 1957, № 1, 25—29 (рез. англ.)

Исследование прибрежных вод Балтийского и Черного морей показало, что NH_4^+ и NO_2^- могут отсутствовать даже в сильно загрязненных участках вследствие потребления их фитопланктоном. Надежными показателями загрязнения служат окисляемость и, особенно, $БПК_5$. Добавление к морской воде 1% бытовых СВ увеличивало окисляемость в 1,5 раза, $БПК_5$ — в 3,5 раза. М. Губарь

21872. **Биология водохранилищ Шасток и Бартли.** **Уайтхед** (Shustoke and Bartley reservoirs biology. Whitehead R. C.), J. Instn Water Engrs, 1957, 11, № 3, 289—299 (англ.)

Приведены результаты еженедельного (за период 8 лет) качеств. и колич. определения фитопланктона и хим. характеристики воды. Для борьбы с цветением водохранилищ применяется $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, доза которого зависит от жесткости и т-ры воды. Приведены (безвредные для рыб) альгицидные дозы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в отношении различных представителей диатомовых, зеленых и сине-зеленых водорослей. Е. Дианова

21873. **Исследование влияния фторидирования на организм.** **Добс** (Fluoridation. A study in confusion of function. Dobbs Geoffrey), Water and Water Engng, 1957, 61, № 735, 201—205 (англ.)

Введение в организм человека F^- сказывается не только на состоянии зубов. F^- влияет на процесс образования тромбина, гликолиз эритроцитов и т. п. При хронич. приеме 20—80 *мг* F^- в сутки возникает деформирующий флюороз скелета, при длительном приеме 2—8 *мг/сутки* F^- у детей в первые 8 лет жизни развивается флюороз зубов. Дозы 1—1,5 *мг/сутки* F^- снижают кариес зубов. В. Клячко

21874. **Содержание фтора в зубах детей (Израиль) и распространение кариеса в зависимости от концентрации фтора в питьевой воде.** **Гдалия, Ярдени** (Fluorine in teeth of Israeli children, in relation to fluorine in domestic waters and to dental caries prevalence. Gdalia, Jtzhak, Yardeni Jacob), J. Dental Res., 1957, 36, № 2, 203—207 (англ.)

Установлено, что в зубах детей (в возрасте от 6 до 13 лет), употреблявших для питья воду с конц-ией $F^- < 0,35$ *мг/л*, содержание F составляет в среднем 7,3—7,8 *мг%* от веса золы зубов; употреблявших воду с конц-ией F^- 0,6—0,9 *мг/л* — 21,1—30,3 *мг%*; употреблявших воду с конц-ией F^- 0,9—1,3 *мг/л* — 34,1—36,5 *мг%*. Частота заболевания кариесом (обследовано свыше 6000 детей) обратно пропорциональна содержанию F в зубах. В. Клячко

21875. **Допустимое содержание *Coli*-бактерий в исходных водах в зависимости от методов очистки.** **Уолтон** (Relation of treatment methods to limits for coliform organisms in raw waters. Walton Graham), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, 48, № 10, Part 1, 1281—1289 (англ.)

В водах, используемых для централизованного водоснабжения в США, среднемесячное содержание (СС) *Coli*-бактерий должно быть $\leqslant$ 5 тыс. в 100 *мл*. При очистке воды на скорых фильтрах с последующим хлорированием допускается превышение СС *Coli*-бактерий в $\leqslant$ 20% проб. Вследствие возросшего загрязнения водоемов СС *Coli*-бактерий в исходных водах часто превышает установленный предел. На основании данных бактериологич. анализов по 27 водопроводам показано, что при СС *Coli*-бактерий 5 тыс.— 1 млн. очищ. вода обычно отвечает требованиям стандарта (отсутствие *Coli*-бактерий в 90% проб по 10 *мл*). Учитывая достаточный эффект обеззараживания, рекомендуется пересмотреть нормы исходной воды. М. Губарь

21876. **Осаждение и осаждение при коагуляции.** **Лопес-Кабальеро** (Sedimentacion simple y con coagulacion. López Caballero Albino), Scientia (Valparaiso), 1955, 22, № 3, 151—171; № 4, 233—250; 1956, 23, № 1, 32—58 (исп.)

Рассмотрены конструкции прямоугольных и радиальных отстойников; дан подробный анализ их работы. Приведены краткие сведения о процессах коагуляции. М. Лапшин

21877. **Новые методы обеззараживания воды и их влияние на коррозию.** **Хазе** (Moderne Verfahren der Wasserentkeimung in Beziehung zur Korrosion. Haase L. W.), Vom. Wasser, 1955, 22, Weinheim, 1956, 420—430 (нем.)

На основании опытов по коррозии трубопроводов из железа, оцинкованного железа, латуни и меди под действием воды, содержащей растворенный O_2, H_2O_2 и различные соединения Cl_2, отщепляющие атомарный O, сделаны следующие выводы. При обеззараживании воды необходимо избегать введения избытка свободного Cl_2. Менее опасными в коррозионном отношении являются соединения Cl_2, отщепляющие атомарный O, который пассивирует железо. В случае применения оцинкованных труб необходимо учитывать возможность поступления в воду Zn^{2+} в конц-иях, вредных для здоровья. При наличии в

воде NO_3^- может происходить восстановление их до NO_2^-. Опасность коррозии латунных труб возникает только в случае, когда содержание в них меди $< 63\%$. В. Генкин

21878. **Экспериментальное исследование эффективности препаратов серебра применительно к обеззараживанию питьевой воды грунтовых колодцев.** Оберцилль (Experimentelle Grundlagen der Trinkwassersilberung unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse bei Behandlung ländlicher Hausbrunnen mit Silberpräparaten. Oberzill W.), Arch. Hyg. und Bakteriol., 1957, 141, № 3, 217—234 (нем.; рез. англ., франц.)

В лабор. условиях изучалось бактерицидное действие (БД) препаратов: Mikropur (содержание 1% Ag), Movidyn (содержание 3% колл. Ag) и $AgNO_3$ в отношении кишечной палочки (I). Установлено, что БД не зависит от типа препарата, но зависит от исходной конц-ии Ag^+ в воде. БД заметно снижается (при контакте до 24 час.) при уменьшении конц-ии Ag^+ с 3000 до 3 γ/л, а также при увеличении кол-ва I > 40 тыс. в 1 мл и конц-ии органич. примесей воды, особенно при низкой т-ре (6°). Частичная замена воды в сосуде свежей, не содержащей Ag, снижает БД. Единые правила применения изученных препаратов не могут гарантировать гибель I в любом колодце, так как БД зависит от многих местных условий. М. Губарь

21879. **Удаление из воды радиоактивных изотопов при помощи ионитов.** Лейси, Линдстен (Removal of radioactive contaminants from water by ion exchange slurry. Lacy William J., Lindsten Don C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1725—1726 (англ.)

Исследовалась эффективность удаления из воды радиоактивных изотопов (Ba^{140}—La^{140}, Cd^{115}, $Ce^{141,144}$—Pr^{144}, Cs^{137}—Ba^{137}, J^{131}, P^{32}, Sr^{90}—Y^{90}, Ru^{106}—Rh^{106}, Ta^{182}, Zr^{95}—Nb^{95} и смесь продуктов деления) в условиях контакта (при перемешивании) с ионитами (Amberlite MB-3, Amberlite XE-69, Zeo-Dur и Permutit Q) в дозах 450, 900, 1350, 1800 и 2700 *мг/л*. Р-ры готовились на водопроводной воде (pH 7,9, жесткость 2,2 *мг-экв/л*, щелочность 2 *мг-экв/л*), β-активность которой доводилась до ~4000 отсчетов в 1 мин. в 1 *мл*. Полученные данные представлены в виде кривых, дающих зависимость % удаления радиоизотопов от времени контакта с ионитами и % удаления отдельных изотопов от дозы ионитов. Наиболее эффективным оказался Amberlite MB-3 (смесь ионитов, применяемая при совместно Н—ОН-ионировании). Доза его 2700 *мг/л* при времени контакта 90 мин. обеспечивала удаление 98% всех изотопов. Увеличение времени контакта > 15 мин. оказывает малое влияние на % удаления радиоизотопов при всех дозах. О. Мартынова

21880. **Формы нахождения фторидов в питьевой воде.** Фелдман, Моркен, Ходж (The state of fluoride in drinking water. Feldman Isaac, Morken Donald, Hodge Harold C.), J. Dental Res., 1957, 36, № 2, 192—202 (англ.)

Определены формы, в виде которых может находиться F в питьевой воде при применении Na_2SiF_6 для ее фторидирования. Эксперим. исследование процесса гидролиза SiF_6^{2-}: $SiF_6^{2-} + 3H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 4H^+ + 6F^-$ показало, что константа гидролиза $K_{гидр} = C_{H_2SiO_3} \cdot C_{H^+}^4 \cdot C_{F^-}^6 / C_{SiF_6^{2-}} = 7 \cdot 10^{-32}$ (при 29°). Расчет показывает, что при фторидировании воды Na_2SiF_6 дозами (в пересчете на F) < 16 *мг/л* при pH > 5 ион SiF_6^{2-} практически полностью гидролизован. В питьевой воде могут присутствовать комплексные катионы $[CaF]^+$ и $[MgF]^+$. Исходя из констант нестойкости этих комплексных ионов, показано, что при конц-ии F < 1 *мг/л* в виде Са-комплекса будет находиться ~0,03% F^- в мягких водах и ~2,8% в очень жестких водах. В виде Mg-комплекса может находиться кол-во F^- в ~10 раз большее. В. Клячко

21881. **Удлинение межпромывочного периода работы фильтров применением комбинированного фильтрующего слоя из песка и антрацита.** Раст (Combination sand-anthrafilt media provides longer filter plant runs. Rast Frank S., Jr), Water Works Engng, 1956, 109, № 10, 934—935 (англ.)

Вода из артезианской скважины, содержащая 3 *мг/л* Fe^{2+}, хлорировалась, аэрировалась и фильтровалась через песок. Наблюдалась быстрая забивка фильтрующего слоя, промывка которого производилась 4—5 раз в сутки. Лабор. опытами установлено, что песок хорошо задерживает $Fe(OH)_3$, но быстро забивается, антрацитовая же крошка не забивается, но дает проскок до 0,3—0,9 *мг/л* железа. На основании этих данных в качестве фильтрующей загрузки был применен 75-*см* слой песка, на котором расположен 75-*см* слой антрацитовой крошки. Ввиду большого различия в уд. весах перемешивания слоев при промывке не происходит. При интенсивности промывки 16 *л/м²·сек* выноса антрацита не наблюдается. Фильтры с комбинированной загрузкой работали со скоростью фильтрования 8,2 *м/сек*, при межпромывочном периоде 24—30 час. Наблюдалось полное удаление железа. Г. Крушель

21882. **Обессоливание воды.** Дженкинс (Fresh water from salt. Jenkins David S.), Scient. Amer., 1957, 196, № 3, 37—45 (англ.)

Описан термокомпрессионный дистиллятор новой конструкции. Исходная вода, предварительно подогретая в теплообменнике до 52°, поступает во внутреннюю полость вращающегося барабана, где под действием центробежной силы растекается по поверхности тонким слоем. Часть воды испаряется, а остаток собирается в кольцевом слое на периферии барабана, откуда непрерывно выводится через теплообменник. Пар отсасывается из барабана компрессором, пройдя который он нагревается до 65° (за счет работы сжатия) и, поступая в кожух, окружающий вращающийся барабан, конденсируется на его наружной поверхности. Конденсат непрерывно отводится из нижней части кожуха. Так как аппарат работает при низких т-рах, то наблюдается лишь слабое накипеобразование. Размеры и производительность аппарата ограничены. Экономичное использование тепла достигается также группированием термокомпрессионных испарителей в каскад до 20 аппаратов, соединенных последовательно. Затрата электроэнергии 8—11 *квт-ч/м³*. О. Ленчевский

21883. **Исследование селективных свойств ионитовых мембран в сильно концентрированных растворах.** Маджуик (The selective behaviour of ion-exchange membranes at high concentrations. Madgwick G. G.), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 3, 97—104 (англ.; рез. франц.)

Исследования проводились с мембранами Permaplex A-10 Permaplex C-10 в конц. р-рах NaCl. Определялись числа переноса в зависимости от величины средней конц-ии и отношения конц-ий ионов в р-рах, разделенных мембраной. В интервале активности ионов $a_1^{\pm}$ и $a_2^{\pm}$ среднее значение чисел переноса t_1 селективнопроходящих ионов определяется ф-лой $t_1 = (E_0 + E) : 2E_0$, где E — потенциал мембраны; E_0 — максим. значение концентрационного потенциала $[E_0 = RT / F \times \ln (a_1^{\pm}/a_2^{\pm})]$. Массообмен через ионитовые мембраны осуществляется в результате: 1) нормального электродиализа; 2) диффузии ионов; 3) осмоса; 4) электроосмоса. Перенос ионов за счет нормального электродиализа

может быть вычислен с учетом селективности действия мембраны. Если за данный интервал времени через катионитовую мембрану к катоду проходит M^+ катионов, а в противоположном направлении (за счет неидеальных селективных свойств мембраны) проходит x^- анионов, то к. п. д. мембраны $\eta_K=(M^+-x^-)/(M^++x^-)=(t_k^+-t_k^-)/(t_k^++t_k^-)=2t_k^+-1$, где t_k^+ число переноса катионов в катионитовой мембране; t_k^- то же — анионов. Аналогично для анионитовой мембраны $\eta_A=2t_a^--1$. К. п. д. ячейки является средним арифмет. из η_K и η_A $\eta_{ячейки}=(t_k^++t_a^-)-1$. Реальный к. п. д. ячейки несколько иной, так как ур-ние не учитывает остальных процессов массообмена. Опыты показали, что вышеуказанные мембраны проявляют селективность во всех конц-иях NaCl, вплоть до насыщения, где числа переноса через мембрану достигают значения 0,6. Для данной средней конц-ии ионов обе мембраны проявляют бóльшую селективность действия при более высоких значениях отношения конц-ий (градиента конц-ий). Использованная в опытах 3-камерная ячейка позволила получить значения истинной селективности мембран. Обратная диффузия продуктов электродных процессов ограничивалась высокими скоростями потока и малой продолжительностью отдельных опытов. К. п. д. установки оказался на 20% ниже значений, вычисленных, исходя из чисел переноса. О. Мартынова

21884. **Обработка воды гексаметафосфатом натрия для предотвращения выпадения железа. Ван-Уиклер** (Metaphosphate treatment corrects iron troubles. Van Wickler Fred R.), Water Works Engng, 1957, 110, № 2, 156, 158 (англ.)

Вода г. Уэст-Хемпстед (США), получаемая из артезианских скважин, содержит железо. Вместо ее обезжелезения применена стабилизационная обработка $(NaPO_3)_6$, вводимым в виде р-ра в приемные клапаны всасывающих труб насосов. Конц-ия $(NaPO_3)_6$ в несколько *мг/л* не только стабилизует железо в р-ре, но создает также защитную пленку на поверхности труб водопроводной сети, предотвращая их коррозию. В. Клячко

21885. **Затруднения в подготовке питательной воды, вызванные загрязнением водотоков. Кёле** (Schwierigkeiten der Speisewasseraufbereitung, verursacht durch die Verschmutzung der Wasserläufe. Köhle Herbert), Vom Wasser, 1955, 22, Weinheim, 1956, 355—367 (нем.)

В результате возросшего сброса СВ окисляемость воды верхнего Рейна возросла с 5 (1938 г.) до 18 *мг/л* (1953 г.). Повышение доз $Al_2(SO_4)_3$ (I) при коагуляции не всегда дает нужный эффект (приведен пример, когда коагуляция воды р. Рура 10 *мг/л* I снижала окисляемость с 69 до 7 *мг/л* и когда дозы I в 100 *мг/л* давали снижение окисляемости с 33 только до 27 *мг/л*). При невозможности удаления органич. примесей коагулированием рекомендуется перехлорирование воды. Для удаления масел, задержанных фильтрами, рекомендуется промывка их 2—3% NaOCl. При невозможности применения NaOCl (ионитные фильтры) рекомендуется разб. р-р соды. Рассмотрены затруднения, возникающие в работе установок катионирования и ионитного обессоливания при сбросе в водоток СВ травильных цехов (непосредственно и после нейтр-ции). В. Генкин

21886. **Развитие паропромывочных устройств для удаления кремнекислоты. Коултер** (Development of steam washers for silica removal. Coulter R. E.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill., (1956), 629—638 (англ.)

Один из наиболее рациональных путей удаления SiO_2 из пара — промывка его питательной водой или конденсатом. При этом устанавливается равновесное распределение SiO_2 между паровой и жидкой фазами. Величина коэф. распределения $(K=C_{SiO_2(пар)}/C_{SiO_2(жидк)})$ является функцией давления и pH воды. Для pH 10,8 K имеет значение: 70 *ат* $\sim$ 0; 155 *ат* 0,05; 210 *ат* 0,15; дальнейшее повышение давления приводит к чрезвычайно резкому увеличению K. Подробно рассмотрены некоторые наиболее удачные конструкции паропромывочных устройств, позволяющих снижать кремнесодержание пара на 50—90%. Приведены графики оптимальных соотношений скоростей пара и воды при промывке и достигаемый при этом процент удаления SiO_2. О. Мартынова

21887. **Химический способ очистки водяных холодильников и конденсаторов от отложений. Гальбьяти** (Le incrostazioni dei refrigeranti o condensatori ad acqua e la loro eliminazione per via chimica. Galbiati Ambrogio), Termotecnica, 1957, 11, № 2, 91—100 (итал.)

Рассматриваются процесс отложения накипи в охлаждающих устройствах (конденсаторных трубках, теплообменниках и т. д.) и факторы, способствующие этому явлению (качество охлаждающей воды). Сопоставляются механич. и хим. способы удаления накипи. Отдается предпочтение хим. способу с применением 5—10%-ного р-ра HCl с ингибитором (CH_2O 5%). Даны примерный расчет, описание и схемы стационарной и передвижной установок для хим. очистки. А. Смирнов

21888. **Предотвращение выпадения из воды осадка карбоната кальция триполифосфатом натрия. Табаков** (Essai de vaccination d'une eau calcaire par le tripolyphosphate de sodium. Tabakoff V.), Ind. chim., 1957, 44, № 476, 73 (франц.)

Исследовалась возможность предотвращения выпадения осадка $CaCO_3$ из воды, содержащей $Ca(HCO_3)_2$, при испарении воды при комнатной т-ре. Показано, что введение в воду (общая жесткость $\sim$ 8,7 *мг-экв/л*, карбонатная жесткость $\sim$ 5 *мг-экв/л*) 0,5—1,0 *мг/л* триполифосфата Na предотвращает выпадение осадка в течение 10 месяцев свободного испарения воды при условии ежедневной замены $^1/_3$ объема воды свежей. В. Клячко

21889. **Развитие водоподготовки в промышленности, производящей телевизионные трубки. Чейс** (Advances in treating water for TV picture tube manufacture. Chase E. E.), Plant, 1957, 15, № 3, 62—65 (англ.)

Описаны этапы развития за период 1942—1956 гг. В настоящее время обессоливание воды осуществляется методом совместного H—OH-ионирования. Использование воды открытых водоемов в качестве исходной признано нецелесообразным из-за трудностей удаления органич. примесей, ухудшающих технологич. качества анионитов. Одними из основных показателей качества воды являются конц-ии Fe и Cu (допустимая конц-ия последней $\leqslant$ 0,005 *мг/л*). Определение Cu производится с применением карбамата или неокупроина с последующей экстракцией Cu-комплекса. Н. Субботина

21890. **Сравнительное исследование обеззараживания воды, применяемой в пивоваренной промышленности, физическими и химическими методами. Живель, Скиба** (Badania porownawcze nad odkażaniem wody metodami fizycznymi i chemicznymi na potrzeby przemysłu piwowarskosłodowniczego. Zywiel Jerzy, Skiba Olimpia), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1956, 6, № 3, 79—106 (польск.; рез. русск., англ.)

Сопоставление хлорирования, УФ-облучения и электрокатадинирования показало, что хлорирование

является самым дешевым и дающим вполне надежные результаты методом. При наличии в воде фенолов следует применять один из физ. методов. Применение УФ-облучения может практиковаться только в малом масштабе ввиду высоких эксплуатационных расходов. Г. Крушель

21891. **Применение очищенных сточных вод для промышленного водоснабжения.** Пауэлл (Adaptation of treated sewage for industrial use. Powell Sheppard T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 12, 2168—2171 (англ.)

В качестве примера рекламации СВ (РЖХим, 1958, 1745) указано на целесообразность (особенно в засушливых районах) использования СВ после биохим. очистки для промышленного водоснабжения, в частности для целей охлаждения. Вода при этом подвергается хлорированию и коагулированию, затраты на дополнительную обработку окупаются уменьшением затрат на водоснабжение. Применение такой схемы на ряде з-дов не вызывало осложнений в эксплуатации. Следует, однако, учитывать, что повышенные конц-ии NH_3 совместно с растворенным O_2 вызывают интенсивную коррозию медных сплавов, и поэтому приходится заменять их на сталь, чугун и др. металлы. Широкое распространение радиоизотопов, ведущее к повышению радиоактивности СВ, препятствует применению их для отраслей пром-сти, связанных с произ-вом фотоматериалов. Г. Крушель

21892. **Исследование нового метода оценки сточных вод.** Кёппен (Versuche zu einer neuartigen Abwasser-Beurteilung. Köppen R.), Vom. Wasser, 1955, 22. Weinheim, 1956, 324—339 (нем.)

Для характеристики СВ предложено использовать влияние их на процесс каталитич. разложения H_2O_2, который тормозится различными токсич. примесями и интенсифицируется в присутствии ферментов, образуемых бактериями при разложении органич. в-в. Описаны методика постановки опытов и применявшаяся аппаратура. Скорость р-ции разложения H_2O_2 определялась по объему выделившегося O_2. Использовались высокоактивные Pt-катализаторы. Исследовались СВ, содержащие KCN и различные белковые в-ва. Замедление процесса разложения H_2O_2 указывало на наличие в СВ токсичных примесей, ускорение — на протекание процессов разложения органич. в-в. В. Генкин

21893. **Определение времени отстаивания сточных вод перед их биохимической очисткой.** Чепаи (A szennyvíz ülepítési idejének meghatározása a biológiai tisztítási eljárások függvényében. Csépai Lajos), Hidrol. közl., 1956, 36, № 3, 218—220 (венг.; рез. русск., англ.)

Введено понятие «скорость очистки», являющееся снижением БПК за данное время в процентах от полного БПК. Исходя из значения скорости очистки, определяются уд. затраты на достижение различной степени очистки СВ отдельными способами (отстаиванием, биохим. окислением). Сопоставление этих уд. затрат позволяет определить оптимальное время отстаивания, при котором суммарные затраты на очистку СВ окажутся минимальными. М. Лапшин

21894. **Влияние синтетических детергентов на активный ил.** Манганелли (Effects of synthetic detergents on activated sludge. Manganelli R. M.), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 9, 424—427 (англ.)

Приводятся результаты лабор. исследований влияния анионоактивных (Nacconol N. R.), катионоактивных (Ceepryn) и неионогенных (Tween 80) синтетич. детергентов (СД) на характеристику активного ила и на процесс очистки СВ. Неионогенные СД биохимически окисляются и нетоксичны по отношению к микрофлоре, осуществляющей процесс очистки. Анионоактивные СД при pH < 7 и катионоактивные СД при pH > 7 уменьшают конц-ию активного ила и увеличивают вынос взвешенных в-в. Повторное введение СД приводит к подавлению процесса очистки СВ. В. Разнощик

21895. **Опыты очистки сточных вод в прудах.** Нил, Гопкинс (Experimental lagooning of raw sewage. Neel Joe K., Hopkins Glen J.), Sewage and Industr., Wastes, 1956, 28, № 11, 1326—1356 (англ.)

В США, особенно в штатах Северная и Южная Дакота, практикуется очистка СВ в прудах. Для уточнения режима работы в г. Карни (шт. Небраска) в 1954 г. организована очистка городских СВ в пруду (одна ступень) площадью ~4 *га*; грунт — песок с гравием. Средняя т-ра июля 27°, февраля —7°. Слой налива СВ 1,2 *м*. Грунтовые воды близки к поверхности. СВ подаются по дамбе в центр пруда. С 15 мая по 15 сентября в пруд поступает все кол-во СВ (расход ~ 5000 $м^3$; суммарное $БПК_5$ 740 *кг/сутки*), в остальное время $^1/_2$—$^2/_3$ от общего расхода. 80% СВ профильтровывается. 20% отводится в реку по трубам. Очистка СВ по $БПК_5$ достигает: летом 80%, зимой 40%. За год эксплуатации в пруду накопился слой осадка толщиной 7,5 *см*. В пробах грунтовых вод из скважин в районе пруда временами наблюдаются хлориды (до 80 *мг/л*) и синтетич. детергенты (~ 5 *мг/л*). В. Разнощик

21896. **Предварительная очистка сточных вод в прудах.** Мерз, Меррелл, Стоун (Investigation of primary lagoon treatment at Mojave, California. Merz Robert C., Merrell John C., Stone Ralph), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 2, 115—123 (англ.)

Для предварительной очистки СВ перед подачей на орошение (~10 *га*) применены: 1 одноступенный и 1 двухступенный пруды общей площадью 0,37 *га*, глубиной 1,8 *м*. Расход СВ ~ 700 $м^3$/*сутки*, среднее $БПК_5 = 178$ *мг/л*. Испарение и инфильтрация в прудах составляют 20% расхода СВ. Годичное колебание среднемесячных т-р от 33 до 2°. Авторы считают, что при нагрузке 110 *кг* $БПК_5$ на 1 *га* в сутки обеспечивается 60%-ный эффект очистки. Схема дешева и эффективна при малых расходах СВ. В. Разнощик

21897. **Культивирование водорослей в сточных водах с целью предотвращения развития их в водоемах.** Букштег (La culture des algues dans les eaux résiduaires en vue d'empêcher les pollutions secondaires dans les cours d'eau. Bucksteeg W.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 83—89 (франц.)

В открытых бассейнах проводились опыты по разведению одноклеточных водорослей (В) *Scenedesmus obliquus* в СВ, предварительно насыщ. 20—30 *мг/л* CO_2, для улучшения роста В. После коагуляции В $AlCl_3$ в СВ наблюдалось снижение конц-ии NO_3^- (со 100 *мг/л* до 0 за 48 час.), PO_4^{3-} (на 96% за 24 час.), NO_2^-, NH_4^+, K^+, окисляемости, $БПК_5$, кол-ва бактерий. По мнению автора, культивирование В, значительно снижая кол-во питательных в-в, поступающих со СВ в водоемы, может при благоприятных климатич. условиях применяться в качестве метода очистки СВ. М. Губарь

21898. **Сброс промышленных сточных вод в городские канализационные системы. Общая дискуссия. I. Введение.** Крейн. **II. Некоторые основные принципы.** Стивенс. **III. Контроль за сбросом промышленных сточных вод и вопросы финансирования.** Хесс. **IV. Очистка бытовых сточных вод при сбросе в них промышленных сточных вод.** Финн. **V. Опыт совместной очистки цианамидных и бытовых сточных вод.** Габачча. **VI. Непреди-**

денные осложнения **при совместной очистке сточных вод.** Спенсер (Discharge of industrial wastes into municipal sewer systems — a panel discussion. I. Introduction. Crane Frederick W. II. Some general principles. Stevens Donald B. III. Industrial views. Hess Raymond W. IV. Municipal treatment. Fynn George F. V. An industry's experience. Gabaccia A. J. VI. The case against. Spencer Charles C.), Sewage and Industr. Waster. 1957, 29, № 2, 183—195 (англ.)

21899. **Исследование химических способов очистки радиоактивных сточных вод.** Дежонг, Д'Он (Quelques études en rapport avec le traitement chimiques d'effluents radio-actifs. Dejonghe P., D'Hont M.), Energie nucl., 1957, 1, № 1, 27—33 (франц.)

Исследовались способы удаления Fu^{106} и U. Осаждение Ru^{106} (исходная конц-ия 10^{-2} *μкюри/мл*) проводилось обработкой р-ра: 1) смесью Na_3PO_4 и CaO (200 и 100 *мг/л*); 2) $Al(NO_3)_3$ (100 *мг/л*); 3) $FeCl_3$ (250 *мг/л*); 4) $FeSO_4$ (250 *мг/л*). Лучшие результаты (снижение конц-ии Ru^{106} на 99,6%) получены при применении $FeSO_4$. Значительно труднее удаление Ru^{106}, окисленного HNO_3 или $H_2O_2 + NaOH$. В этом случае необходимо предварительное восстановление Ru^{106} действием $NaHSO_3$. Осаждение U (6-валентного) производилось таннином и фосфатами. При исходной конц-ии U 200 *мг/л* оптимальная конц-ия таннина (снижение конц-ии U на 99%) составляет 70 *мг/л*. Процесс сильно зависит от pH р-ра, имея оптимумы при pH 5 и 12. Необходимо наличие Ca^{2+} в конц-ии $\geqslant 60$ *мг/л*. Для снижения конц-ии U (исходная 100 *мг/л*) на 98% под действием Na_3PO_4 конц-ия последнего должна быть $\geqslant 80$ *мг/л*, pH > 4. Одновременное присутствие в р-ре версена затрудняет осаждение. Версен должен быть предварительно разрушен действием $KMnO_4$. Исследована возможность применения для глубокой очистки СВ ваты, целлозина, фильтровальной бумаги, соломы и древесных опилок. Наиболее пригодны опилки тополя. В колонке диам. 13 *мм*, высотой 18 *см* при расходе р-ра 35 *мл/час* поглощалось > 99% Sr, Cs, U, Zr, Ce и др. В нейтр. среде емкость поглощения опилок 0,2 *мг-экв/г*, в щел. среде — бо́льшая. Ионы Na^+ не препятствуют поглощению Cs и Sr. Ca^{2+} и другие 2- и 3-валентные ионы уменьшают емкость поглощения. В. Левин

21900. **Использование процесса соосаждения для обезвреживания радиоактивных сточных вод.** Бернс, Стедуэлл (Volume reduction of radioactive waste by carrier precipitation. Burns R. E., Stedwell M. J.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, F93—F95 (англ.)

Описан примененный в Ханфорде (США) способ удаления Cs^{137} и Sr^{90} из высокоактивных СВ путем соосаждения. Cs^{137} соосаждается с $Ni_2[Fe(CN)_6]$, Sr^{90} — с $Ca_3(PO_4)_2$ или с фосфатом и сульфатом неактивного Sr. На процесс сильно влияет pH. При исходных конц-иях Cs^{137} и Sr^{90} до 100 *μкюри/мл* остаточные конц-ии их при pH 7, 8, 9, 10, 11 и 12 составляют (соответственно, *μкюри/мл*): Cs^{137} 0,033; 0,043; 0,055; 0,10; 24,0; 34,0; Sr^{90} 0,54; 0,15; 0,09; 0,05; 0,08;—. Очистка осуществляется по следующей схеме. К кислым СВ сначала добавляются $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $Sr(NO_3)_2$, а затем NaOH и $NiSO_4$ до pH ~ 9,5 (колебания ± 0,5 pH). Общая конц-ия Cs^{137} и Sr^{90} в отстоенных СВ составляет 0,1 *μкюри/мл*; дальнейшее снижение ее осуществляется адсорбцией глинистыми фракциями почвы. О. Мартынова

21901. **Фиксация радиоактивности сточных вод.** Амфлетт (Fixation of radioactive effluent. Amphlett C. B.), Nuclear Engineering, 1956, 1, № 3, 119—122 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Рассмотрено удаление радиоактивных примесей СВ путем адсорбции их различными почвами с последующим прокаливанием последних. Метод рекомендуется для частного отделения долгоживущих и высоко активных изотопов (Cs^{137} и Sr^{90}). В присутствии легко летучего RuO_4 необходимо проводить прокаливание в восстановительной атмосфере. Л. Кузьмина

21902. **Адсорбция радиоактивного рубидия на биофильтрах.** Фаулер, Бауман, Амброз (Adsorption of radioactive rubidium on trickling filters. Fowler Eric B., Baumann E. Robert, Ambrose Homer, Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 4, 397—399 (англ.)

Исследования проводились на станции очистки СВ производительностью 10 000 *м³/сутки*. Rb^{86} вводился в первичные отстойники. Приведены кривые изменения во времени (за период 60 час.) активности СВ, поступающих и выходящих с биофильтра. За 30 мин. активность фильтрата понизилась на 91%. Кол-во Rb^{86}, адсорбированного единицей массы биофильтра, увеличивается с глубиной. При активности биомассы на поверхности 11 отсчетов в 1 мин. на глубине 0,3 *м* она составляла 128 отсчетов в 1 мин. Насадка биофильтра, освобожденная от пленки, показала лишь весьма малую активность (2—3 отсчета в 1 мин.). Отмечается возможность использования биофильтров для удаления Rb^{86} из СВ. О. Мартынова

21903. **Допустимые нормы сброса сточных вод цехов гальванических покрытий при совместной очистке их с бытовыми сточными водами.** Китрелл (What are safe limits for treating metal plating wastes with sewage? Kittrell F. W.), Wastes Engng, 1957, 28, № 5, 232—235, 256 (англ.)

Приведены сравнительные данные о воздействии примесей, содержащихся в СВ цехов гальванич. покрытий, на отдельные сооружения для биохим. очистки. Предельная конц-ия CN^- 1—2 *мг/л*. При условии постепенной акклиматизации активного ила возможно повышение их конц-ии до 100—132 *мг/л*. Повышение конц-ии активного ила в аэротенке с 2,5 до 8,5—12,5 *г/л* позволяет повысить конц-ию в 2 раза. Биофильтры с рециркуляцией (10 : 1) дают в 5 раз больший эффект снижения конц-ии Cu^{2+}, CN^- и Cr^{3+} по сравнению со стандартными. При анаэробном сбраживании допускаются следующие предельные конц-ии (в *мг/л*): CN^- 1, Cu^{2+} 1, Cr^{3+} 5, Zn^{2+} 5. При сбросе СВ в водоемы предельными считаются конц-ии (в *мг/л*): CN^- 0,3, Cr(6) 0,05, Cd^{2+} 0,4, Zn^{2+} 0,3, Ni^{2+} 2. При сбросе в канализационную сеть предельные конц-ии CN^- (с учетом безопасной работы персонала) 20 *мг/л* для малых и 10 *мг/л* для разветвленных сетей. С. Конобеев

21904. **Обработка дымовыми газами щелочных сточных вод от процессов сернистого крашения.** Бич, Бич. Дискуссия. Поргес (Treatment of alkaline sulfur dye wastes with flue gas. Beach Charles J., Beach Malcolm G. Discussion. Porges Ralph), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, 82, № 5, 1078-1—1078-3; discuss. 1957, 83, № 2, 1227-3—1227-4 (англ.)

СВ имеют $БПК_5$ 250 *мг/л*, содержат до 3000 *мг/л* грубодисперсных примесей и до 30 *мг/л* сульфидов; pH колеблется в пределах 2—11 (в среднем 9). Для биохим. очистки СВ необходима предварительная нейтр-ция их H_2SO_4 или CO_2. В полупроизводственных условиях опробована обработка СВ дымовыми газами (12—14% CO_2). СВ через насадку подавались в скруббер (диам. 100 *мм*) и перемешивались с засасываемыми газами. При подаче СВ ~ 73 *л/мин* (вре-

мя контакта 20 мин.) pH снижался до 6,1, конц-ия H_2S — на 98%. В дискуссии отмечается, что способ приводит к загрязнению воздуха H_2S. Указываются возможности: 1) удаления сульфидов $FeSO_4$; 2) непосредственной очистки СВ совместно с бытовыми; 3) регенерации красителя при обработке СВ $Al_2(SO_4)_3$.
С. Конобеев

21905. **Проблема использования тепла и устранения запаха сточных вод текстильной промышленности.** Вукашинович (Problem ochladivanja i odstranjivanja neugodnog mirisa otpadnih voda. Vukašinović Milan), Tekstil, 1956, 5, № 8, 642—643 (сербо-хорв.; рез. нем., англ., франц.)

СВ из автоклавов от произ-ва искусств. волокна имеют т-ру > 100° и неприятный запах. Приведен расчет теплообменника для их охлаждения, после которого СВ теряют свой запах и идут на дальнейшую очистку. Нагретая охлаждающая вода используется в произ-ве.
З. Бобырь

21906. **Использование сточных вод молочных ферм для орошения дождеванием.** Мак-Ки (Dairy waste disposal by spray irrigation. McKee Frank J.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 2, 157—164 (англ.)

Мелкие молочные фермы, расположенные в сельской местности, орошают луга неочищ. СВ. Трубопроводы алюминиевые, со спринклерными насадками на стояках. Нагрузка 4—15 *м³/га* в сутки (в зависимости от характера грунта и трав). Зимой необходимо оберегать насадки. Отмечаются случаи выжигания трав СВ от цехов мойки бутылок.
В. Разнощик

21907. **Загрязнение воды сточными водами пивоваренных заводов в Швеции.** Энебу, Сандегрен (Brauereiabwasser als Wasserverunreinigung in Schweden. Enebo Lennart, Sandegren Evald), Brauwelt, 1957, B97, № 43—44, 758—761 (нем.; рез. англ., франц.)

В связи с новым законом об охране от загрязнения источников водоснабжения проведено обследование СВ двух пивоваренных з-дов производительностью 10 000 и 300 000 *гл* пива в год. Расход СВ на 1 *м³* пива составляет (соответственно) 15 и 12,8 *м³* при БПК 240 и 220 *мг/л*. Данные близко совпадают с данными бельгийских з-дов. БПК СВ в США более высокое, в Германии — значительно ниже.
А. Жвирблянская

21908. **Пастеризация осадков. I. Исследования на опытной установке.** Хаммарстрём (Slampastöriserinq. I. Modellförsök. Hammarström Ernst), Nord. hyg. tidskr., 1957, 38, № 1—2, 1—16 (шведск.; рез. англ.)

Показано, что нагревание осадков СВ в течение 1 часа при 55° (при тщательном перемешивании) снижает кол-во Coli-бактерий в 10^6 раз. Предполагается (ввиду сходной резистентности), что нагревание окажет такое же влияние на другие патогенные бактерии и на яйца гельминтов. Высказаны соображения о конструкциях пастеризаторов производственного типа. Библ. 95 назв.
М. Лапшин

21909 П. **Обеззараживание воды озонированием в трубопроводах** (Procédé pour la stérilisation de l'eau dans la conduite par l'ozone ou des mélanges gazeux contenant de l'ozone et dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé) [Rheno A.-G.]. Франц. пат. 1112378, 13.03.56

Обеззараживание осуществляется инжекцией O_3 непосредственно в водопроводную магистраль. Перемешивание газа с водой в течение времени, необходимого для обеззараживания, обеспечивается турбулентным движением воды, осуществляемым спец. устройствами, вмонтированными в трубопровод. При наличии насосов O_3 инжектируют в воду выше насоса или во всас насоса. При отсутствии насосов используют смесители, вмонтированные в трубопровод, в виде бесконечного винта или пористых пластин.
А. Смирнов

21910 П. **Метод обесфеноливания сточных вод.** Вейгенд (Verfahren zur Entphenolung von Abwässern. Weigend Bruno). Пат. ГДР 12526, 27.12.56

Для обесфеноливания небольших кол-в СВ, содержащих фенолы (I) в конц-ии 5—12 *г/л*, рекомендуется предварительно отстоенные СВ подвергать хлорированию. Образующиеся труднорастворимые хлорфенолы осаждаются в течение 2—3 час. Остаточная конц-ия I 200—300 *мг/л*. Для более полного снижения конц-ии I СВ после удаления хлорфенолов нейтрализуют фильтрованием через известняк или доломит и одновременно еще раз обрабатывают небольшим кол-вом Cl_2. При правильном регулировании процесса очищ. СВ содержат лишь следы I и могут быть направлены в водоем. Формальдегид и другие примеси повышают расход Cl_2. Дана принципиальная схема установки.
В. Генкин

См. также: Анализ: абсорбционнометрич. иодометрия 21106; пламеннофотометрич. определение щелочных металлов 21144; K^+ 21148; Ca^{2+} и Mg^{2+} 21157; Ca^{2+} 21158; F^- 21194; J^- 21195. Св-ва примесей: состояние кремния в природных водах 21053; кристаллическая структура: $Ca(AlO_2)_2$ 20449; $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 20453; гипса 20479; гидратированный моноалюминат Ca 20866. Физ.-хим. основы технологии: принципы дегазации 21716; расчет экстракции 21718; 21722, 21723; рост кристаллов 20507; влияние $(NaPO_3)_6$ на скорость роста кристаллов 20518; статистическая теория кристаллизации 20608. Иониты: обзор 20824, 20825, 21665; сорбция щелочей фенольноформальдегидной смолой 20826; изолотность твердых поверхностей 20814; перемешивание слоя ионитов 21687; ионитовые мембраны 20828; синтез 23325. Коррозия: теплосилового оборудования 21794; сетей холодного и горячего водоснабжения 21796; холодильников 21798. Утилизация и удаление отходов: СВ от пр-ва фенольноформальдегидных смол 23216. Водоемы и водотоки: графический способ изображения ионного состава воды 21032; средний состав воды рек СССР 21036. Реагенты: механизм разложения гипохлоритов до хлоратов 20668; основные сульфаты и хлориды Al 20869; диспергирующее действие пирофосфата на $CaCO_3$ 20847

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

21911. **Заметки о гигиене труда на химических заводах ГДР.** Роубал, Вашак (Hygienické postřehy ze studijní cesty po chemických závodech Německé demokratické republiky. Roubal Jan, Vašák Vl.), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 241—251 (чешск.)

Описана организация службы охраны труда в хим. пром-сти ГДР. Изложены мероприятия по охране труда в различных отраслях хим. пром-сти, а также при планировке и строительстве хим. предприятий, обращении с промышленным сырьем, гигиенич. требования для отдельных хим. процессов в произ-ве Al, соединений Cr, Mn, поливинилхлоридов, капролактама, полиакрилнитрила, синтетич. каучука и др. Рассмотрены методы определения конц-ий вредных в-в в воздухе на рабочих местах (определение содержания Hg, Pb, SO_2, Co, F и др.).
Т. Бржевская

21912. **Опасности, связанные с применением радиоактивных веществ в промышленности.** Кароцци

(Una rassegna dei rischi industriali da radiazioni ionizzanti. Carozzi L.), Folia med., 1956, 39, № 10, 937—969 (итал.; рез. франц., англ.)

Обзор. Е. Б.

21913. **К вопросу о гигиенических проблемах в производстве серной кислоты. Здражил, Пиха, Заоралек** (Příspěvekk hygienické problematice výroby kyseliny sírové. Zdražil Josef, Pícha František, Zaorálek František), Pracovní lékař., 1956, 8, № 1, 11—15 (чешск.; рез. русск., англ.)

При исследованиях, проведенных на одном из чехословацких з-дов по выработке H_2SO_4, в воздухе рабочих помещений не обнаружено, как правило, повышенных конц-ий SO_2, на рабочих местах с повышенным содержанием SO_2 в воздухе обслуживающий персонал занят только непродолжительные периоды времени (ремонт оборудования, введение его в действие после ремонта). Окислы азота, As в воздухе обнаружены в конц-иях ниже предельно допустимых, однако As определялся в моче рабочих в течение 2 дней (112—150 γ/л) после чистки пылевых каналов, электростатич. камер и фильтров, после транспортировки колчедановой барды. В воздухе обнаружено высокое содержание пыли Fe_2O_3 (2,275—4,4 *мг/л*). Рекомендовано ношение защитных масок при ремонте оборудования, применение спец. тележек для перевозки баллонов с HNO_3, механизация, герметизация пыляшего оборудования. Библ. 6 назв. Т. Бржевская

21914. **К гигиенической проблематике, связанной с электролитическим хромированием. Ганслиан** (K hygienické problematice elektrolytického chromování. Hanslian Lubomír), Pracovní lékař., 1957, 9, № 3, 204—208 (чешск.; рез. русск., англ.)

При обследовании 21 цеха электролитич. хромирования обнаружено, что в 10 из них конц-ия CrO_3 в воздухе рабочих помещений выше предельно допустимой, в 10 — ниже ее, в 1 случае CrO_3 не обнаружен. Наибольшие конц-ии CrO_3 найдены на расстоянии 30—60 *см* от поверхности ванны для хромирования. Рекомендовано устройство эффективных отсосов над ваннами, применение защитного слоя из керосина, полистироловых или стеклянных шариков. Приведены данные для установки отсасывающих устройств. Библ. 9 назв. Т. Бржевская

21915. **Лихорадка, вызванная вдыханием дыма окиси цинка. Ррс** (Metal-fume fever from inhaling zinc oxide. Rohrs C.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 42—47 (англ.)

Описано 3 случая заболевания, вызванного вдыханием паров окиси Zn, образовавшихся при сварке оцинкованной жести и при работе полировочной машины, применяемой для чистки оцинкованных резервуаров. Указаны профилактич. мероприятия (улучшение вентиляции, применение респираторов). М. Ф.

21916. **Гигиеническое значение соединений марганца в воздухе при некоторых производственных процессах. Тученко М. М., Дубейковская Л. С.**, Тр. Юбилейн. научн. сессии, посвящ. 30-летней деят-сти Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. Л., 1957, 139—145

Наиболее высокие конц-ии Mn в зоне дыхания обнаружены при сварке открытой дугой электродами ЦМ-7 (до 76,87 *мг/м*³, кол-во пылевых частиц 600—1800 тыс. в 1 *см*³). При различных сварочных процессах в зоне дыхания обнаружено до 0,45 *мг/л* SiF_4. У рабочих отмечены «металлич. лихорадка», интоксикации Mn I и II степени. В зоне дыхания рудничных рабочих при сухом вертикальном бурении конц-ия Mn достигала 5,9 *мг/м*³, пыли — 378,0 *мг/м*³. Рекомендовано снижение кол-ва Mn в обмазке электродов и во флюсах, внедрение аппаратуры для мокрого бурения, эффективная вентиляция сварочных цехов, запрещение сварочных работ в резервуарах без средств индивидуальной защиты и др. Т. Бржевская

21917. **Диагностическое значение комплексона (кальциевой соли версена) при сатурнизме. Кадлец, Высковил** (Diagnostický význam komplexonu ($CaNa_2$ EDTA) u saturnismu. Kadlec Karel, Vyskočil Jiří), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 134—137 (чешск.; рез. русск., англ.)

У 14 больных с интоксикацией Pb разной тяжести после вливания Са-версената (2 *г* в 500 *см*³ физиологич. р-ра внутривенно в течение 5 час.) в 4—7 раз увеличилось выделение Pb с мочой, причем в большинстве случаев в первые 24 часа после введения Са-версената. Повышение уровня Pb в крови после введения Са-версената отмечено только в 3 случаях. Кол-во базофильнозернистых эритроцитов в крови и порфирина в моче не изменялось. Осмотич. стойкость эритроцитов изменялась в среднем на 0,4% NaCl. При повышении осмотич. стойкости эритроцитов содержание билирубина в сыворотке повышалось на 0,1—0,2 *мг*%. В опытах на кроликах установлено, что при внутривенном введении 1 *г* 20%-ного Са-версената в течение 1 мин. повышается кровяное давление, уменьшается частота и увеличивается амплитуда дыхательных движений. Т. Бржевская

21918. **Опасность при работе с окисью этилена и ее предупреждение. Канцлер** (Gefahren beim Arbeiten mit Äthylenoxyd und deren Verhütung. Cantzler A.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 4, 291—293 (нем.)

Описаны физ.-хим. свойства, симптомы отравления окисью этилена, правила хранения, техника безопасности при работе с ней. К. Никонова

21919. **Карциногенность нефтепродуктов. Эккардт** (Carcinogenicity of petroleum products. Eckardt Robert E.), Industr. Med. and Surg., 1957, 26, № 8, 396—398 (англ.)

Обзор клинич. и эксперим. данных. Установлено, что карциногенная активность нефтяных смазок (НС) более низкая, чем у смазочных продуктов другого происхождения. Обсуждаются: механизм повреждающего действия НС на кожу и возникновения предраковых состояний (дерматиты, гиперкератозы), а также меры профилактики. Возможность возникновения рака легких при ингаляции НС считают не вполне доказанной; рекомендуют максим. ограничение возможности ингаляции НС. Библ. 6 назв. Н. Кулагина

21920. **Интоксикация тринитротолуолом как профессиональное заболевание и борьба с ней. Бранисавлевич** (Značaj borbe protiv intoksikacije trinitrotoluolom kao profesionalnog oboljenja. Branisavljević Miča), Radovi. Nauč. društvo NR BiH, 1956, 6, 103—122 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

При медицинском обследовании рабочих, имеющих контакт с тринитротолуолом (I), в 1952 г. была обнаружена интоксикация I у 39 из 66 обследованных, а в 1955 — только у 24 из 123. Подчеркнуто значение постоянного медицинского контроля и соблюдения правил техники безопасности в деле снижения числа профессиональных отравлений I. Рекомендовано: организация эффективной вентиляции в рабочих помещениях, меры индивидуальной защиты (головные уборы, обувь, спецодежда), соблюдение правил личной гигиены, усиленное питание, богатое белками, углеводами, витаминами, метионином и кальцием, медицинские осмотры 1 раз в месяц с обязательным анализом крови, медико-профессиональный отбор. Противопоказана работа с I лицам, имеющим заболевания печени, крови, почек, легких и кожи, а также лицам, физически слабо развитым, беременным женщинам и подросткам до 19 лет. Библ. 11 назв. Т. Бржевская

21921. Токсическое действие стирола и α-метилстирола. Блинова Т. А., Рылова М. Л., Сб. работ токсикол., лабор. Гос. н.-и. ин-т гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 6—26

При однократных 2-часовых затравках животных парами стирола (I) и α-метилстирола (II) в конц-иях 5, 10 и 15 *мг/л* боковое положение наступало у 50% животных при 15 *мг/л* I (картина отравления напоминала отравление бензолом), II бокового положения не вызывал. В миокарде, печени и почках определены дегенеративные изменения. Погружение ²/₃ длины хвоста мышей в жидкие I и II (ежедневно на 1—6 час. в течение месяца) вызывало омертвение тканей. Хронич. затравки парами I и II (в конц-ии 3 *мг/л* по 3 часа в день в течение 100 дней) не вызывали задержки роста животных. Многократные отравления парами I и II (1 *мг/л* по 3 часа ежедневно) снижали время плавания мышей. При вдыхании паров I и II (1 *мг/л* ежедневно по 7 час. в течение 60 дней для I и 106 дней для II) в крови кроликов отмечен лейкоцитоз, увеличение числа патологически зернистых псевдоэозинофилов, моноцитов, рецикулоцитоз, увеличение кол-ва эритроцитов с уменьшением их объема, снижение цветного показателя, ускорение РОЭ, увеличение скорости свертывания крови и др. Миним. действующая на ЦНС кроликов конц-ия I 0,25—2,0, II 0,06—1,0 *мг/л*, порог раздражающего действия на слизистые оболочки человека 0,02 *мг/л*. В качестве ориентировочной предельно допустимой конц-ии паров I и II в воздухе предлагается 0,05 *мг/л*.

Т. Бржевская

21922. Токсичность парадихлорбензола. Холлингсуэрт, Роу, Ойен, Хойл, Спенсер (Toxicity of paradichlorobenzene. Hollingsworth R. L., Rowe V. K., Oyen F., Hoyle H. R., Spencer H. C.), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 2, 138—147 (англ.)

В опытах на белых мышах, крысах, морских свинках, кроликах, обезьянах установлено, что при повторных ингаляциях парадихлорбензол (I) в конц-иях 4,8—2,05—1,04 *мг/л* поражает печень, почки, легкие; в конц-иях 0,95—0,58 *мг/л* признаков интоксикации не обнаружено. При однократном введении в желудок 20% и 50%-ного р-ра I в оливковом масле все крысы и морские свинки погибли при дозе 4,0 и 2,8 *г/кг*, выжили — соответственно при 1,0 и 1,6 *г/кг*. При повторном введении 0,5—25%-ного р-ра I в желудок крыс (10—376 *мг/кг*), уток и кроликов (500 и 1000 *мг/кг*) ни в одном случае не развивалась катаракта, даже при выраженной интоксикации некоторых животных. Установлено, что при длительном контакте I вызывает легкое раздражение кожи, через неповрежденную кожу I не всасывается. В условиях произ-ва конц-ии I в разное время были 0,03—4,35 *мг/л*. Конц-ии I 0,48—0,96 *мг/л* вызывали у работающих резкое раздражение слизистых оболочек глаз и носа; слабый запах I ощущался при 0,09—0,18 *мг/л*. При повторном медицинском обследовании 58 работающих (стаж работы от 8 месяцев до 25 лет) никаких признаков нарушения здоровья не обнаружено; развитие катаракты не наблюдалось. Рекомендуется в качестве предельно допустимой конц-ии I 0,45 *мг/л*. Библ. 31 назв.

Н. Шумская

21923. К токсикологии некоторых хлорированных стиролов. Русин В. Я., Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. ин-т гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 26—42

Установлено, что миним. конц-ии (в *мг/л*) *п*-хлорстирола (I) и 2,5-дихлорстирола (II), действующие на условно-рефлекторную деятельность кроликов (по методу Люблиной) соответственно равны 1,25—2,5 и 1,25—2,5 и более. При хронич. воздействии (6—7 час. ежедневно в течение 116 дней для I и 142 дней для II, конц-ия I 3,0, II 1,0) обнаружено снижение газообмена, повышение устойчивости к недостатку O_2, уменьшение времени плавания (особенно в опытах с II); в крови уменьшение числа эритроцитов и содержания Hb, лейкоцитоз (лимфоцитарный при действии II и смешанный лимфоцитарно-псевдоэозинофильный при действии I); нарушение протромбинообразовательной функции печени. При патологоанатомич. исследовании найдены микро- и макроскопич. изменения в щитовидной железе, печени и легких. Порог раздражающего действия на верхние дыхательные пути для кроликов 1,25—2,5 *мг/л* для I и 0,31—0,62 *мг/л* для II для людей (экспозиция — 1 мин.) 0,9 *мг/л* для I и 0,5 *мг/л* для II. При нанесении на кожу I и II вызывают жжение, гиперемию. В качестве ориентировочной предельно допустимой конц-ии для I и II предлагается 0,05—0,1 *мг/л*. При работе с I и II рекомендуется ношение защитной одежды, проведение периодич. медицинских осмотров с обязательным анализом крови. Библ. 26 назв.

Т. Бржевская

21924. Алифатические галогенопроизводные — источник травматизма. Пелнарж (Alifatické halogenidy zdroj nebezpečí úrazu. Pelnář Rudolf), Bezpečn. a hyg. práce, 1957, 7, № 9, 270—272 (чешск.)

В популярной форме описаны случаи отравления метилбромидом, тетрахлорметаном, хлороформом, трихлорэтиленом, настуцившие в результате незнания рабочими правил обращения с алифатич. галогенопроизводными и несоблюдения правил личной гигиены.

Т. Бржевская

21925. Материалы к токсикологии альдегидов жирного ряда. Ван Вэнь-янь, Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. ин-т гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 42—60

При 2-часовой затравке белых мышей парами ацетальдегида (I), формальдегида (II), пропионового (III) и масляного (IV) альдегидов LD_{50} оказалась равной соответственно (в *мг/л*): 0,49; 21,8; 20; 36; наркотич. конц-ия для I, III и IV 17,2; 16,4; 23,6; конц-ия, вызывающая боковое положение, 14,6; 9,8; 11,8. Патологоанатомически обнаружены отек легких (наибольший при II), эмфизема, кровоизлияния. Для крыс и морских свинок смертельная конц-ия I 40, III 75, IV 150; для кроликов I 40, IV 75. Экспериментально установлено (30-минутная экспозиция), что раздражающее действие в ряду II — I — III — IV понижается с удлинением углеводородной цепочки (пороговые конц-ии, вызывающие слюнотечение у кошек, соответственно равны 0,029; 0,51; 2,55; 5,0; снижение частоты дыхания у кроликов 0,0075; 0,106; 1,04; 1,44). Для человека пороговая конц-ия, вызывающая ощущение запаха, 0,0014; 0,0031; 0,0014; 0,0022. Конц-ия, вызывающая раздражение слизистых оболочек, 0,0024; 0,0124; 0,0138; 0,0088. Пороговая конц-ия, действующая на ЦНС кроликов (метод Люблиной), 0,016 для II и 0,1 для IV. Изменение условно-рефлекторной деятельности кроликов наблюдалось при 0,036—0,072 *мг/л* IV. Рекомендуется снизить предельно допустимую конц-ию II до 0,001—0,002 *мг/л*, I до 0,005 *мг/л*, для III и IV установить их в пределах 0,001—0,005. Библ. 12 назв. Т. Бржевская

21926. О ядовитом действии гидразина. Бройхан (Über die Giftwirkung des Hydrazins. Broihan F.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 3, 62—66 (нем.)

Подробная характеристика гидразина (I). Приведены: физ. и хим. свойства, область применения, особенности биологич. действия при остром, подостром и хронич. воздействии в эксперименте на животных, биохим. изменения, фармакологич. анализ действия I на различные органы и системы, а также данные по

тогенетич. терапии отравления I в эксперименте с применением различных кетокислот. Рассматривается опасность I для человека. Библ. 8 назв.

Н. Кулагина

21927. **Папиллома мочевого пузыря у работников химической промышленности. Рекомендуемые аналитические методы определения бензидина и β-нафтиламина в воздухе. Батт, Страффорд** (Papilloma of the bladder in the chemical industry. Analytical methods for the determination of benzidine and β-naphthylamine, recommended by A. B. C. M. subcommittee. Butt L. T., Strafford N.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 12, 525—539 (англ.)

Описаны методы определения канцерогенных аминов — бензидина (I) и β-нафтиламина (II) в воздухе, в одежде и в пыли. Для выделения аминов из воздуха их поглощают 0,1 н. HCl; одежду обрабатывают 2 н. спирт. р-ром KOH и экстрагируют эфиром; эфирную вытяжку экстрагируют 0,2 н. р-ром HCl; аналогично извлекают амины из пыли, остатков, различных полупродуктов и т. д. Для определения I применяют метод с хлорамином Т, метод сочетания с 2,3-оксинафтойной к-той и хроматографич. метод с 1,2-нафтахиноном. Для определения II применяют хлоритный метод, метод сочетания с 2,3-оксинафтойной к-той и хроматографич. метод, включающий сочетание с R-солью. Приведены подробные прописи методов выделения I и II и методов их определения.

Т. Леви

21928. **Токсикологическая и гигиеническая характеристика нового инсектицида — хлортена. Войтенко Г. А.**, Гигиена труда и проф. заболевания, 1957, № 4, 51—53

Эксперим. исследованиями установлено, что технич. продукт хлортен (I) (сложная нестандартная смесь бициклич. хлорированных углеводородов) близок по токсичности к ДДТ и гексахлорциклогексану, хотя превосходит их по токсичности при ингаляционном воздействии; обладает местным раздражающим и общетоксич. действием; способен к кумуляции в организме; может проникнуть в организм через неповрежденную кожу. Отравление I характеризуется возбуждением, одышкой, судорогами. Абсолютно смертельная доза I при введении в желудок кошкам 50 *мг/кг*, при нанесении на кожу кроликам 1 *г/кг*. Смертельная конц-ия для кошек при однократной 4-часовой экспозиции 0,07 *мг/л*. При применении 0,5—4%-ной эмульсии I в сельском хозяйстве наиболее низкие конц-ии обнаружены при авиаопрыскивании (0,0004 *мг/л*), наиболее высокие — при применении ранцевой аппаратуры (0,04). Установлено значительное загрязнение продуктом открытых поверхностей тела у работающих с I. Воспроизведенные в эксперименте производственные конц-ии (0,002 *мг/л*) вызвали смерть эксперим. животных на 18—45-й день. Библ. 7 назв.

Н. Кулагина

21929. **Действие некоторых фосфорорганических и хлорорганических инсектицидов на токсичность мышечных релаксантов. Грехэм, Лу, Олмарк** (The effect of some organophosphorus and chlorinated hydrocarbon insecticides on the toxicity of several muscle relaxants. Graham R. C. B., Lu F. C., Allmark M. G.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 5, 312—319 (англ.)

В опытах на животных исследовано влияние острого и хронич. действия инсектицидов (паратиона, малатиона, олдрина) на токсичность характерных представителей группы в-в, расслабляющих тонус мышц [галамин (I), тубокурарин (II), мефенезин (III), бензимидазол (IV), суксаметоний (V) и декаметоний (VI)]. Отмечено, что предварительное введение паратиона и малатиона в сублетальных дозах повышает токсичность (T) I, III, V, не влияет на T II и VI, понижает T IV. Предварительное введение сублетальных доз олдрина вызывает повышение T I, V, VI, понижает T IV и не изменяет T III. Прибавление малатиона к диете крыс в кол-ве 500 ч. на 1 млн. в течение 31 дня не повлияло на T V. Изменение T релаксантов объясняется понижением уровня активности холинэстеразы и, возможно, других ферментов. Обсуждается возможная вредность совместного действия инсектицидов и релаксантов на человека и с.-х. животных.

Н. Кулагина

21930. **Токсикология некоторых новых пластификаторов. Чекунова М. П.**, Сб. работ токсикол. лабор. Гос. ж.-д. ин-та гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 92—103

При хронич. отравлении аэрозолями хлорированного парафина (I) (300—400 тыс. частиц в начале и 150—100 тыс. в конце опыта в 1 *мл* воздуха по 4 часа ежедневно в течение 2,5 месяцев) у животных отмечалась небольшая задержка роста, выпадение шерсти. Картина крови не изменялась. Гистологически в легких обнаружено большое кол-во альвеолярных макрофагов в ткани межальвеолярных перегородок и в просвете альвеол. Печень и почки без изменений. При нагревании I до 100—150° в печени отмечалось жировое перерождение, в селезенке — дегенеративные изменения. При добавлении в пищу кислых и щел. вытяжек I в течение 1,5 месяцев у крыс отмечено замедление роста. При ежедневном воздействии I на кожу в течение 15 дней наблюдались гиперемия и шелушение. Хронич. затравки аэрозолями эфиров себациновой к-ты (II) — дибутилсебацинатом и диоктилсебацинатом (ежедневно в конц-ии 400—500 *мг/м³* в начале и 70—100 *мг/м³* в конце опыта в течение 100 дней) — вызвали задержку роста животных; в крови отмечено некоторое снижение числа эритроцитов, незначительный лейкоцитоз. Гистологически в легочной ткани обнаружены альвеолярные макрофаги, в селезенке (при отравлении диоктилсебацинатом) — дегенеративные изменения. II не проявили раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки. На произ-ве рекомендована осторожность при термич. обработке I, запрещение применения I для изготовления посуды и медицинских инструментов; широкое применение для произ-ва пластмасс диоксилсебацината как наименее токсичного.

Т. Бржевская

21931. **К анализу повреждения тканевых белков кремневой кислотой и условий их восстановления в исследованиях с помощью радиоактивных веществ. Казанцева Т. И.**, Тр. Юбилейн. научн. сессии, посвящ. 30-летней деят-сти Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. Л., 1957, 231—237

В опытах на изолированных тканях печени и почек крыс установлено, что воздействие SiO_2 и мочевины увеличивает включение радиометионина (I) в белки тканей и понижае включение радиофосфора в белки печени и почек, что свидетельствует о денатурации тканевого белка SiO_2. Прибавление к тканям нерадиоактивного метионина или гидролизата казеина (II) уменьшает включение I. На целостном организме мышей показано, что SiO_2 увеличивает включение I в ткани внутренних органов, введение животным II значительно умеряло это действие SiO_2. Т. Бржевская

21932. **К вопросу о распространенности эмфиземы среди рабочих фабрики асбестовых изделий. Навратил, Кржечек, Цвахова** (K otázce výskytu emfysému u pracujících v továrně na asbestové zboží. Navrátil M., Křeček V., Cvachova L.), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 111—116 (чешск.; рез. русск., англ.)

При медицинском обследовании (клинич., рентгенологич. исследование, спирометрия, определение вентиляционных эквивалентов) у рабочих ф-ки асбестовых изделий (средний возраст 47—50 лет) обнаружены эмфизема и хронич. бронхит, если стаж работы превышал 10 лет. У группы рабочих хим. непылевого произ-ва (возраст тот же), привлеченной к обследованию в качестве контроля, состояние органов дыхания было значительно лучшим. Т. Бржевская

21933. **Приборы для определения малых концентраций газа. Венигер** (Gasspürgeräte. Weniger), Energietechnik, 1957, 7, № 9, 422—423 (нем.)

Описываются приборы для быстрого определения в воздухе малых конц-ий токсич. газов — CO, NH_3, HCN, Cl_2, $COCl_2$, SO_2 и др. Прибор состоит из заборной трубки и корпуса с мехами, при помощи которых сквозь камеру, заполненную соответствующими химикатами, просасывается определенное кол-во газа. Результаты определения даются на шкале прибора. Время определения — несколько секунд. Чувствительность приборов (в *мг/л*): для NH_3 0,05—10; CO 0,012—3,6; Cl_2 0,002—0,3; $COCl_2$ 0,002—0,3; SO_2 0,02—3. Я. Дозорец

21934. **К проблеме борьбы с пылью на заводах грубой керамики. Шюфлер** (Zur Problematik der Staubbekämpfung in der Grobkeramik. Schüffler Julius), Staub, 1957, № 51, 562—563 (нем.)

Вредность керамич. пыли, мероприятия по борьбе с ней, пылеудаление и индивидуальная защита рабочих. Я. Дозорец

21935. **Борьба с пылью в производстве кремнезема. Хаук** (Ein Beitrag zur Staubbekämpfung in einem Kieselkreidebetrieb. Hauk Adolf), Staub, 1957, № 51, 598—603 (нем.; рез. англ., франц.)

Вредность кремнеземной пыли. Борьба с пылеобразованием, пылеудаление и индивидуальная защита рабочих. Я. Дозорец

21936. **Мероприятия по защите от пыли в цехах размола кварца. Линдеман** (Staubschutzeinrichtungen in einem Quarzmahlwerk. Lindemann H.), Staub, 1957, № 51, 593—597 (нем.; рез. англ., франц.)

Вредность кварцевой пыли. Мероприятия по борьбе с ней, пылеудаление и индивидуальная защита рабочих. Я. Дозорец

21937. **Мероприятия по борьбе с пылью на заводах тонкой керамики. Вальтер** (Staubbekämpfungsmaßnahmen in der Feinkeramik unter besonderer Berücksichtigung der Ausbildung der Saughauben und Verschalungen am Arbeitsplatz. Walter E.), Staub, 1957, № 51, 586—592 (нем.; рез. англ., франц.)

Мероприятия по борьбе с пылью делятся на две группы: прямые — пылеулавливание и индивидуальная защита рабочих — и косвенные — изоляция источников пыли и изменение технологич. режима. Приводится обзор практич. мероприятий по борьбе с пылью и описание пылеулавливающих устройств. Я. Дозорец

21938. **Загрязнение атмосферного воздуха выбросами суперфосфатного завода. Линдберг З. Я.**, Сб. научн. работ. Рижск. мед. ин-та, 1956, вып. 5, 99—107

При анализе атмосферы вокруг суперфосфатного з-да установлено, что даже на расстоянии 3 *км* от него содержание SO_2, аэрозоля H_2SO_4, окислов азота, соединений F в несколько раз превышает предельно допустимые конц-ии. Содержание пыли не превышало предельно допустимой конц-ии. Среднесуточные конц-ии вредных в-в на расстоянии 500 *м* от з-да превышали предельно допустимые: для SO_2 в 13,8 раза, для аэрозоля H_2SO_4 в 42,4 раза, для окислов азота в 66,2 раза, для соединений F в 28,4 раза. Резкое увеличение загрязнения воздуха (в 2 раза) отмечалось при работе з-да с перегрузкой. В радиусе 2,5 *км* от з-да наблюдалось значительное поражение растительности. Рекомендуется оборудовать з-д высокоэффективными улавливающими устройствами, увеличить высоту труб, расширить санитарно-защитную зону. Т. Бржевская

21939. **Предотвращение дымовых выбросов от промышленных котельных. Спаркс** (Abatement of pollution from industrial boilers. Sparkes W. J.), Mining Electr. and Mech. Engr, 1957, 38, № 442, 28—31. Discuss., 32—33 (англ.)

Приводятся причины повышенных выбросов в атмосферу дыма, шлаковой мелочи и пыли из труб котельных промышленных предприятий. Указываются способы уменьшения выбросов посредством правильного сжигания топлива и устройства надлежащих топочных и тяговых устройств. Ю. Скорецкий

21940. **Распространение из дымовых труб частиц, загрязняющих атмосферу. Гаррис** (Spread of particulate contamination from stacks. Harris William B.), Arch. Industr. Health, 1957, 15, № 4, 274—283 (англ.)

Обзор. Рассмотрены литературные данные о распространении по поверхности земли при свободном падении и осаждении дождем твердых частиц из дымовых труб. Отмечены отклонения результатов исследований от теоретич. расчетов. Библ. 15 назв. А. Чемоданов

21941. **Уничтожение запахов на крафт-целлюлозных заводах. Райт** (The reduction of kraft mill odors. Wright R. H.), Paperi ja puu, 1956, 38, № 4, 227—229 (англ.)

Неприятные запахи в произ-ве крафт-целлюлозы связаны с образованием меркаптанов и других сернистых соединений, выделяющихся при регенерации Na_2S из черных щелоков. Дезодорация состоит в окислении атмосферным воздухом слабых р-ров черных щелоков при пропускании их параллельным потоком с воздухом через абсорбционные башни. Насадка башен состоит из асбестовых профильных пластин, увеличивающих время пребывания щелоков в башне. При последующем восстановлении Na_2S в регенерационных печах не выделяются дурнопахнущие сернистые соединения. Ю. Скорецкий

21942. **Обезвреживание газов, выделяющихся при производстве олиф. Богословский С. Г.**, Маслоб. жир. пром-сть, 1955, № 6, 27—28

Дано описание эксперим. установки для очистки выделяющихся при произ-ве олиф газов от вредных и дурнопахнущих в-в. Установка работает по принципу многократного промывания газов мелко распыленной водой при прохождении их по газопроводу. Расход воды в среднем ~7 *м*³, электроэнергии 7 *квт-ч* на 1 *т* олифы оксоль. Установка очищает газы от большинства вредных примесей, однако дурной запах полностью не устраняется. С. Энгель

21943. **Защитные респираторы для сельскохозяйственных пестицидов. Фултон, Мак-Клеллан** (Respiratory protective devices for agricultural pesticides. Fulton R. A., McClellan W. D.), Phytopathology, 1957, 47, № 1, 56—57 (англ.)

Определялась фильтрующая способность промышленных респираторов для фунгицидов и нематоцидов (цинеб, фербам, вапам, церезан М, паноген, террахлор, Д-Д, дибромэтан и др.). Методика анализа загрязненного и очищ. воздуха аналогична описанной ранее (РЖБиол, 1956, 63744). Рекомендованы респираторы для практич. применения, даны указания о пользовании ими, а также о дополнительных мерах предосторожности при работе с ядами. Ю. Фадеев

21944. **Хранение нефтетоплив. Чиппиндейл** (The storage on oil fuel. Chippindale T.),

J. Inst. Heat. and Ventilat. Engrs, 1957, 25, Apr., 1—13. Dicsuss., 13—17 (англ.)

Приводятся правила пожарной безопасности при хранении нефтетоплив (устройство резервуаров и коммуникаций, обращение с топливом при его перекачке и пр.). А. Равикович

21945. **Свойства пламени при горении жидкостей.** Расбаш, Роговский, Старк (Properties of fires of liquids. Rasbash D. J., Rogowski Z. W., Stark G. W. V.), Fuel, 1956, 35, № 1, 94—107 (англ.)

Для разработки способов тушения пламени необходимы данные о его свойствах. Были исследованы свойства пламени, образующегося при горении метилового спирта, бензола, нефти и керосина в открытом сосуде диам. 30 *см*. Измерялись т-ра горящей жидкости на разной глубине сосуда и т-ра пламени. Определялись размеры пламени, скорости его роста и величина его излучения. Показано, что в пламени, образующемся при горении углеводородов, передача тепла в окружающую среду осуществляется преимущественно путем радиации, а при горении спирта — путем конвекции, что объясняется различием в свойствах пламени. Для подсчета скорости роста пламени V в *см/сек* предложена ф-ла $V = aL + bT + c$, где a, b и c — эмпирич. постоянные, L — высота пламени над уровнем жидкости в *см*, T — время горения в мин. З. Векслер

21946. **Исследования огнегасительных свойств галоидопроизводных углеводородов.** Фридрих (Untersuchungen über die Löschwirkung halogenierter Kohlenwasserstoffe. Friedrich Max), VFDB—Zeitschrift, 1957, 6, № 2, 59—65 (нем.; рез. англ., франц.)

Эффективность огнетушения галоидопроизводных углеводородов (ГУ) возрастает при содержании в них галоидов с бо́льшим мол. весом и наличии насыщ. связей. ГУ располагаются по убывающей степени их эффективности в следующем порядке: $CH_3J > C_2H_2J > C_3H_7J > C_3H_7Br > C_2H_5Br > CCl_4$. Представлены в форме графиков зависимости времени тушения очагов пламени ГУ в зависимости от кол-ва их подачи к месту тушения для ряда горючих в-в (бензол, толуол, ксилолы, бензин, этиловый спирт и пр.). Начало см. РЖХим, 1957, 65377. Я. Дозорец

21947. **Оплата издержек противопожарного водопровода.** Рут, Кемп (Equitable charges for fire protection. Root Darrell A., Camp Thomas R.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 35—41 (англ.)

Дается экономич. анализ издержек и оплаты общего и противопожарного водоснабжения. Анализ включает графики зависимостей стоимости единицы длины трубопровода от производительности при средних, пиковых расходах воды и расходах ее на тушение пожара. Приводятся подсчеты стоимости гипотетич. водопроводных систем по двум существующим и новому методу. Показано, что новый метод дает более низкую стоимость воды для нужд противопожарной защиты. Ю. Скорецкий

21948. **Случаи взрыва при гашении горящих жиров водой.** Петерс (Explosionsgefahren beim Löschen von brennendem Fett mit Wasser. Peters Hermann), Chem. Ind., 1957, 9, № 91, 59—60 (нем.)

При тушении водой горящих жидкостей (Ж) с уд. в. <1 (масла, жиры) могут произойти взрывы. Это объясняется тем, что вода, погружаясь в Ж, быстро испаряется. Пары воды давлением в несколько атмосфер (в зависимости от т-ры Ж) разбрызгивают Ж и способствуют интенсивности ее испарения и горения, что в ряде случаев сопровождается взрывами. Я. Дозорец

21949. **Об опасности электростатических зарядов в производстве лаков.** Кунце (Über Gefahren durch elektrostatische Aufladungen in der Lackindustrie. Kunze Franz), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 10, 399—402 (нем.)

В произ-ве лаков применяются жидкости, которые могут заряжаться электростатич. электричеством. Возникновение зарядов обусловливается обычно трением жидкости при движении ее по трубопроводам. Наличие электростатич. зарядов может привести к взрывам и пожарам. Дается теоретич. обоснование возникновения электростатич. зарядов, искр и меры борьбы с ними. Я. Дозорец

21950. **Установки кондиционирования воздуха.** Слейд (Air conditioning installations. Slade F. H.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 991, 337—341 (англ.)

Необходимость кондиционирования воздуха (КВ) в текстильной пром-сти вызывается применением синтетич. волокон, для переработки которых требуются постоянные т-ра и влажность воздуха. Даны рекомендации по КВ текстильных ф-к. Ю. Скорецкий

21951. **Кондиционирование воздуха в производстве пластмасс.** Бендер (Plastic compounds made in rigidly conditioned air. Bender George M.), Plastics Ind., 1957, 15, № 1, 32—34 (англ.)

Описана система очистки и кондиционирования воздуха в произ-ве мочевинных и меламиновых смол и пресс-материалов на з-де пластмасс (США). Л. Песин

21952. **Вентиляционные проблемы красильных и сушильных камер.** Коблер (Lufttechnische Probleme der Farbspritz- und Trockenkabinen. Cobler W. W.), Gesundh.-Ingr, 1957, 78, № 15-16, 231—233 (нем.)

Описана подача подогретого и отсос отработанного воздуха из камер для окраски и сушки корпусов автомашин. Система приточно-вытяжной вентиляции должна обеспечить безопасную работу камер. Я. Дозорец

21953 К. **Охрана труда в химической промышленности. (Учебник).** Камил (Protecţia muncii în industria chimică. Manual pentru şcoli profesionale. Camil J. Ministerul Industr. Chim., Direct. cadre şi învăţămînt. Bucureşti, 1956, 188 p., il.) (рум.)

21954 К. **К вопросу о действии сероуглерода на организм. Реакция организма на атмосферу производства, загрязненную парами сероуглерода.** Драгня (Studii cu privire la acţiunea sulfurii de carbon asupra organismului. Reactivitatea organismului faţa de mediul industrial impruficat cu vapori de sulfura de carbon. Dragnea M. Bucureşti, Ed. med., 1957, 271 p., il.) (рум.)

21955 Д. **Вопросы гигиены труда в производстве синтетических жирных кислот и жирных спиртов.** Непочатых А. П. Автореф. дисс. канд. мед. н., Ин-т гигиены труда и проф. заболеваний Акад. мед. наук СССР, Курск, 1957

21956 П. **Метод обезвреживания воздуха от кристаллической кремнекислоты.** Шипке (Verfahren zum Unschädlichmachen von Schwebeteilchen kristalliner Kieselsäure in Luft. Schipke Jobst). Пат. ФРГ 962287, 18.04.57

Патентуется метод обезвреживания воздуха от взвешенных в нем мелких частиц пыли кварца или кремнекислоты, вызывающих заболевание силикозом. В запыленный воздух вводятся NH_3 или H_2S в кол-ве, безвредном для здоровья. Молекулы этих газов, адсорбируясь на поверхности пылинок, инактивируют последние и делают их безопасными для дыхания. Я. Дозорец

21957 П. **Метод и аппаратура для очистки воздуха или газа от масляного тумана.** Ландграф (Method and apparatus for cleaning air or gas laden with oil mists. Landgraf George F.) [Trion, Inc.]. Пат. США 2742974, 24.04.56

Масляный туман собирается под зонтом, отсасывается вместе с воздухом и подается на электрофильтр (Э), где масло осаждается, а очищ. воздух выбрасывается в атмосферу. Вследствие высокой т-ры в месте подачи масла часть его окисляется, приобретает большую вязкость и, осаждаясь в Э, не стекает с осадительных электродов, образуя на их поверхности прочную изоляционную пленку, резко ухудшающую эффективность работы Э. Для ликвидации этого недостатка запатентован метод дополнительной подачи распыленного свежего масла в кол-ве ~ 17 *г/м³* воздуха на входе его в Э. Это масло осаждается в Э совместно с окисленным и растворяет последнее, причем р-р хорошо стекает с электродов. Масло после обработки может быть снова использовано. Приводится схема установки для очистки воздуха.

Ю. Скорецкий

21958 П. **Способ и прибор для защиты органов дыхания.** Мёлер (Verfahren und Vorrichtung zum Schutz der Athmung durch Zuführen von reiner Frischluft nach den äußeren Atmungsorganen. Möhler Erhard) [Institut für Arbeitsökonomik und Arbeitsschutzforschung]. Пат. ГДР 12971, 8.04.57

Патентуется прибор для защиты органов дыхания от пыли и вредных газов. Чистый воздух подается струей вдоль лица снизу вверх. Струя воздуха отбрасывает запыленный воздух и создает защитную зону для дыхания. Основное преимущество прибора — отсутствие маски. Приводится схема действия прибора.

Я. Дозорец

21959 П. **Система хранения жидкостей.** Брейтенбак (Fluid storage system. Breitenbach Vernon A.) [The Standard Oil Co.]. Пат. США 2747774, 29.05.56

Патентуется способ хранения не смешивающихся с водой горючих или легко воспламеняющихся углеводородных жидкостей (Ж) (нефть, смазочные масла, керосин, бензин, газолин и др.). Для экономичного и безопасного хранения Ж сооружается резервуар (Р), погруженный в воду естественного или искусств. водоема. Р постоянно заполнен Ж и водой; почти одинаковое гидростатич. давление внутри и снаружи Р позволяет изготовлять его из тонких листов конструктивного материала. Относительно низкая т-ра воды понижает испарение Ж, а отсутствие взрывных паро-воздушных смесей обеспечивает безопасность эксплуатации. Прилагается схема установки для хранения и описание ее эксплуатации. Ю. Скорецкий

21960 П. **Средство для защиты от огня.** Шуленбург (Feuerschutzmittel. Schulenburg Wilhelm) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 962824, 25.04.57

Патентуется метод защиты горючих материалов от загорания покрытием их слоем акролеин-мочевинных или формальдегид-мочевинных смол. Слой наносится погружением или опрыскиванием материалов.

Я. Дозорец

См. также: Токсикология радиоактивных в-в 9467Бх. 21961. Токсичность миним. конц-ий окиси углерода при длительном действии на организм человека 9471Бх. Отравление гексахлорциклогексаном 9475Бх.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

21961. **Ядерная цепная реакция и ее влияние на изучение и использование химических установок, в которых применяются расщепляющиеся материалы.** Гиллисон (La criticalité et son effet sur l'étude et l'exploitation des installations chimiques traitant les matières fissiles. Gillieson A. H.), Energie bucl., 1957, 1, № 1, 17—19 (франц.)

Доклад на XXIX Международном конгрессе работников хим. пром-сти, прочитанный 21 ноября 1956 г. в Париже. Краткое изложение положений по технике безопасности, транспортировке, хранению и обработке расщепляющихся в-в. Ю. Михайленко

21962. **Усовершенствование процесса щелочного разложения монацита.** Меерсон Г. А., Каплан Г. Е., Успенская Т. А., Атомн. энергия, 1957, 3, № 9, 259—260

Обзор методов обработки монацита. С целью интенсификации процесса выщелачивания монацита и отказа от предварительного тонкого измельчения концентрата, а также для уменьшения расхода NaOH используют метод хим. разложения минералов в обогреваемой шаровой мельнице. Опыты проводили с образцами концентратов, содержащих 90—95% монацита. Содержание основных компонентов составляло: 60—70% — сумма окислов редких земель и Th и 25—27% P_2O_5. Крупность измельчения исходных концентратов достигала 1—5 *мм*. Монацит разлагается р-ром NaOH (конц-ия 650 *г/л*) при 130° в течение 4 час. По окончании разложения осадок гидроокисей обрабатывают горячей водой для удаления фосфата натрия и растворяют в HCl (к-та). Степень разложения устанавливают по содержанию Th и редких земель в нерастворимом остатке. Результаты выщелачивания показали, что извлечение > 99,5%, если расход NaOH составляет 150—200% от веса исходного концентрата. Для сокращения расхода NaOH были проведены опыты с использованием двухстадийной обработки. В I-й стадии концентрат разлагают, используя 75% NaOH от веса сырья; полученные гидроокиси растворяют в HCl, а нерастворимые остатки от десяти загрузок объединяют и во II-й стадии обрабатывают р-ром NaOH (150% от веса остатков) в обогреваемой шаровой мельнице. Разложение на 2-й стадии практич. полное. Библ. 18 назв. Н. Ширяева

21963. **Химическая переработка ядерного горючего.** Николс, Спенс (Chemical processing of nuclear fuels. Nicholls C. M., Spence R.), J. Brit. Nuclear Energy Conf., 1957, 2, № 4, 384—391. Discuss., 392—394 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 77538.

21964. **Регенерация ядерного горючего.** Ч. П. Кой (De reconditionering van nucleaire grondstoffen II. Kooi J.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 24, 313—319 (гол.; рез англ.)

Обзор. Регенерация ядерного горючего с выделением Pu различными методами. Библ. 13 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 5197. В. Матвеев

21965. **Метод экстракции плутония магнием для отделения его от урана. Уинш, Беррис** (Magnesium extraction process for plutonium separation from uranium. Winsch Irvin O., Burris Leslie, Jr), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 5, 237—242 (англ.)

Описан высокотемпературный процесс извлечения Pu из U экстракцией Pu расплавленным Mg с последующей отгонкой Mg. Растворимость U в Mg 0,1—0,2 вес.% при 1000—1400°; растворимость Mg в U 0,004 вес.% при 1150°. Равновесный коэф. распределения Pu между Mg и U при 1150° ~2 и не зависит от конц-ии Pu в U вплоть до его 1%-ного содержания. В качестве материала для аппаратуры при т-ре до 1150° пригодны металлич. Ta, графит и Al_2O_3. Описана лабор. установка для проведения процесса и приведены эксперим. результаты: за 4 экстракции из сплава U с 5% Cr (с т-рой плавления сплава ~ 860°), содержащего 1% Pu, извлечено ~ 85% Pu. Библ. 6 назв.

В. Левин

21966. **Непрерывно работающая ловушка-конденсатор для отгонки фторидов урана. Брисн, Ларсон** (Continuous cold trap for fluoride volatility processing of uranium. Bresse J. C., Larson P. R.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 9, Part 1, 1349—1354 (англ.)

Применительно к схеме отделения U от продуктов распада, в частности для выделения UF_6 из газовой смеси (ГС), предложен и исследован на лабор. модели вариант непрерывно работающей конденсационной ловушки с псевдоожиженным слоем (ПС). Рабочая ГС UF_6-F_2 имитировалась ГС N_2 с парами J_2. Опыты проводились в 750-*мм* колонке (диам. 37 *мм*) из боросиликатного стекла с внутренним охлаждением. Конденсация J_2 из вдуваемой в нижнюю часть колонки ГС J_2-N_2 происходила на частицах подаваемого сверху инертного (стеклянный порошок с преобладающей фракцией ~ 0,18 *мм*) носителя (Н), поддерживаемого в состоянии ПС. Изучение процессов тепло- и массобмена на описанной установке показало, что конденсация на Н в ПС позволяет снизить необходимую поверхность теплообмена в 10 раз по сравнению с периодически работающими конденсаторами. Подтвердились данные о снижении внутреннего коэф. теплопередачи (ВКТ) при значительном увеличении и при резком снижении скорости газа (нарушение ПС). Восстановление ПС увеличивает ВКТ в 25—100 раз до 488 *ккал/м² час* °С. Применительно к системе UF_6-F_2 процесс может быть осуществлен при непрерывном удалении Н из конденсационной ловушки. Н поступает в десорбционную колонку, где UF_6 десорбируется с него перегретым паром UF_6. Освобождаемый Н возвращается в цикл. Библ. 9 назв.

Л. Херсонская

21967. **Получение Co^{60} для промышленного применения. Брантон** (Cobalt 60 readied for industry. Brunton D. C.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, N 4, 50, 52 (англ.)

Сообщение о строительстве (1957—1958 гг.) реактора, предназначенного для произ-ва радиоактивных изотопов, в частности Co^{60}. Планируемая производительность 10^6 *кюри* в год. Установка одновременно будет снабжать близлежащие предприятия технологич. паром в кол-ве 20 *т/час*. Рассмотрены полезные свойства изотопа Co^{60} с технико-экономич. точки зрения.

Л. Херсонская

21968. **Цирконий. Часть 3. Свойства и применение. Миллер** (Zirconium. Part 3. Properties and uses. Miller G. L.), Nuclear Engng, 1956, **1**, № 4, 164—168 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Приведены важнейшие физ. свойства Zr. Дано сопоставление механич. свойств металла, полученного Кроллевским и йодидным методами, после холодной обработки, отжига и холодной вытяжки. Обсуждается влияние различных примесей на коррозионную устойчивость Zr, приведен список в-в, вызывающих коррозию металла. Коррозионное воздействие чистой воды выражено ур-нием $\Delta N = kt^{n}$ Начальное значение n соответствует 0,5, затем оно по времени возрастает до определенной точки перелома. Наиболее вредными примесями, снижающими коррозионную устойчивость Zr, являются N и C, однако небольшие добавки Sn в значительной степени нейтрализуют их действие. Приведен состав сплава «Циркаллой-2» и некоторые данные о способности Zr к образованию сплавов и возможностях его применения в атомных реакторах. Часть II см. РЖХим, 1958, 18500.

Л. Херсонская

21969 П. **Загрузочное устройство для испарительного аппарата. Крон** (Charge boat for volatilization. Krohn Roy) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2747972, 29.05.56

Патентуется загрузочное устройство для подачи галоидных соединений U в сублимационный аппарат периодич. действия. В-во загружается на полки цилиндрич. камеры, которая помещается в муфельную печь. Цилиндрич. камера герметично соединяется с конденсатором, в котором происходит сублимация паров галоидных соединений U. Аппарат работает под разряжением (остаточное давл. ~50 *мм* рт. ст.). Охлаждение конденсатора осуществляется с помощью наружных змеевиков, по которым циркулирует хладагент. Аппарат изготовляется из коррозионностойкого сплава с большим содержанием Ni и Cr с добавкой Co, W, Mo и Mg и рассчитан на загрузку 30—100 *кг* сырья.

Б. Сумм

21970 П. **Получение двойных фторидов щелочных металлов и циркония или гафния. Уэйнер** (Preparation of alkali metal double fluorides of zirconium and hafnium. Wainer Eugene) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743160, 24.04.56

Тонкоизмельченную (—325 меш) руду Zr (или Hf) смешивают с окисью или карбонатом щел.-зем. металла (предпочтительно CaO или $CaCO_3$) и хлоридом щел.-зем. металла ($CaCl_2$); смесь дополнительно размалывают. На каждый моль ZrO_2 и SiO_2 берут по 1 молю CaO; кол-во $CaCl_2$ составляет ~10 мол.% от CaO ($CaCO_3$). Шихту спекают при ~ 1200—1300° в течение 1—3 час. Образующийся спек Ca_2ZrSiO_6 охлаждают, размалывают и суспендируют в воде при Т : Ж ≈ 1 : 5. В суспензию при энергичном перемешивании по возможности быстро вводят конц. H_2SO_4 (или H_3PO_4), образующую с соответствующим щел.-зем. металлом нерастворимую соль. Желатинообразную реакционную массу вновь суспендируют в воде, и после тщательного перемешивания при ~ 90—100° к ней добавляют нагретый конц. р-р фторида щел. металла (NaF, KF, NH_4F). Смесь выдерживают при этой т-ре в течение 1 часа. Фторид вводят в небольшом избытке против стехиометрически необходимого по р-ции: $Ca_2ZrSiO_6 + 6KF + 4H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + 2K_2SO_4 + K_2ZrF_6 + SiO_2 + 4H_2O$. Нерастворимый остаток отделяют от р-ра, из которого после упаривания выкристаллизовывают K_2ZrF_6 высокой чистоты. Добавки небольших кол-в KCl способствуют колич. осаждению фторцирконата. Извлечение Zr 90%. Метод может быть применен для очистки технич. ZrO_2. Подобный метод применяют для получения двойных фторидов Hf и щел. металлов.

Л. Херсонская

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ. СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

21971. **Мировая проблема серы. Санчес-Марко** (El problema mundial del azufre. Sánchez Marco Godotredo), Ion, 1957, **17**, № 194, 499—505; № 195, 556—561, 588 (исп.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим 1958, 1866.

21972. **Производство серной кислоты из ангидрита. Халл, Шон, Цирнгибль** (Sulfuric acid from anhydrite. Hull William Q., Schon Frank, Zirngibl Hans), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1204—1214 (англ.)
Обзор. Приведены история развития произ-ва H_2SO_4 из гипса и ангидрита, список з-дов, теория процесса разложения сульфата Ca, данные о произ-ве и потреблении H_2SO_4 в Англии, описание з-да в Уайтхевне и экономика процесса. Библ. 14 назв. Г. Рабинович

21973. **Отличительные особенности сернокислотного завода.**— (This acid plant is different.—), Chem. Engng, 1955, **62**, № 9, 128, 130 (англ.)
Описаны усовершенствования процесса регенерации H_2SO_4 из кислого гудрона на з-де в Байтауне (Техас, США) производительностью 400 *т/сутки* H_2SO_4, отличающие его от з-да в Батон Руж (РЖХим, 1956, 68939). 1. Установлен только 1 агрегат. 2. Для поддержания баланса воды в системе слабая (7—10%-ная) H_2SO_4 — конденсат из газовых холодильников и электрофильтров (после отдувки SO_2 воздухом) проходит вспомогательный концентратор, из которого 30—50%-ная H_2SO_4 направляется в камеру сжигания. 3. Ввиду большего содержания углеводородов в гудроне, для предупреждения чрезмерного повышения т-ры в камере сжигания, предусмотрена рециркуляция слабой к-ты из скруббера в камеру сжигания; при малом содержании углеводородов необходим подвод тепла за счет сжигания природного газа. 4. Пыльная камера приспособлена для замены камеры сжигания во время ремонта последней. 5. Газ после пыльной камеры охлаждается в котле-утилизаторе, благодаря чему уменьшается расход воды в скруббере и сокращается кол-во водяных паров, которые должны быть сконденсированы перед сушильной башней; окончательное охлаждение газа происходит в графитовых холодильниках. 6. Дымовая труба проходит через середину водонапорной башни. 7. Баланс пара в системе регулируется автоматически с помощью вспомогательного котла с газовой топкой. 8. Продувка хранилищ гудрона производится обратно в систему, благодаря чему исключаются выделения и коррозия. Г. Рабинович

21974. **Применение скрубберов Вентури в производстве серной кислоты.**— (ベンチュリ．スクラバーの硫酸工業への應用), 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan., 1957, 10, № 1, 21—23 (японск.)

21975 П. **Циклический процесс получения серы из сероводорода. Конрой, Идс, Уэст** (Cyclic process for recovering sulfur from hydrogen sulfide. Conroy Edward H., Jr, Eads David K., West James R.) [Texas Gulf Sulphur Co.]. Пат. США 2765217, 2.10.56
Газ, содержащий H_2S, с добавлением O_2 (воздуха) и SO_2 в стехиометрич. кол-вах, необходимых для конверсии H_2S в S, пропускают через камеру сжигания 1-й ступени (с катализатором или без него). Газы, выходящие из 1-й камеры, охлаждают (напр., последовательно в котле-утилизаторе, теплообменнике и т. д.), отделяют сконденсировавшуюся S, добавляют к газам O_2 (воздух) в кол-ве, необходимом для сжигания оставшихся H_2S и S в SO_2, и пропускают их через камеру сжигания 2-й ступени. Из газов после 2-й камеры SO_2 поглощают абсорбентом; оставшиеся газы выбрасывают в атмосферу. Из абсорбента выделяют SO_2 пропусканием O_2 (воздуха), причем получается смесь $O_2 + SO_2$ в соотношении, необходимом для добавления в 1-ю ступень цикла. Г. Рабинович

21976 П. **Аппарат для очистки серной кислоты с концентрацией до 78% и соляной кислоты от мышьяка** (Vorrichtung zum Entarsenieren von Schwefelsäure bis 60° Bé und von Salzsäure) [Johann Schneider]. Пат. ФРГ 929545, 27.06.55
В дополнение к пат. ФРГ 920126 (РЖХим, 1957, 27419) патентуются следующие изменения аппарата: змеевик имеет волнистые витки (для улучшения контактирования H_2S с к-той); к-та поступает в змеевик сверху, а H_2S снизу; верхний конец змеевика проходит через днище сборника к-ты и покрыт колоколом для отвода газа, а нижний конец соединен со сборником очищ. к-ты. Приведена схема. Г. Рабинович

Азотная промышленность

21977 П. **Производство водорода. Ипатьев, Монро** (Production of hydrogen. Ipatieff Vladimir N., Monroe George S.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2750261, 12.06.56
H_2 с малым содержанием CO получают р-цией алифатич. (парафиновых) углеводородов (CH_4) с водяным паром [2÷20 (5÷15) молей H_2O на 1 моль CH_4], протекающей главным образом по ур-нию: $CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$, при 450—700° давл. 0—17,5 *ати* над катализатором Ni-Cu-SiO_2, полученным восстановлением смеси, содержащей (в %): CuO 5—10, NiO 60—75 (67—72) и SiO_2 20—30 (23) (последний в виде диатомита); после восстановления катализатора Ni и Cu в нем находятся в виде металлов. Приведены методика приготовления катализаторов и результаты их испытаний. Г. Рабинович

21978 П. **Способ каталитического получения аммиака. Байер** (Verfahren zur katalytischen Herstellung von Ammoniak. Bayer Richard) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 964042, 16.05.57
Патентуется колонна синтеза для работы под давл. ~ 700 *ат* с несколькими слоями катализатора, подводом холодного свежего газа между слоями для охлаждения проконтактировавшего газа до оптимальной т-ры синтеза и охлаждением газа в последнем слое до 500—530° путем теплообмена со свежим подогретым газом в двойных трубках. Г. Рабинович

21979 П. **Способ получения аммиака. Глемзер** (Verfahren zur Herstellung von Ammoniak. Glemser Oskar) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 956674, 24.01.57
Р-цию синтеза NH_3 проводят при т-ре близкой к комнатной и давлении около атмосферного в присутствии катализаторов — Mo-соединений, содержащих Mo-H-связи и OH-группы, напр. $H_2MO_5O_7(OH)_8$. Эти катализаторы получают восстановлением MoO_3 водородом в момент выделения или с помощью $LiAlH_4$; они чувствительны к воздуху, которого следует избегать. Катализатор можно применять в виде суспензии в воде или в твердом виде, а также на носителях (пемза, кизельгур, асбест). Пример: 500 *мг* MoO_3 при внешнем охлаждении льдом в отсутствие воздуха обрабатывали 150 *мл* 20%-ной HCl (к-та) и 25 *г* гранулированного Zn до образования равномерной оливково-зеленой окраски суспензии (1 час). После декантации осадок промыли дистил. водой, не содержавшей воздуха.

Затем через суспензию осадка в 40 *мл* воды, не содержавшей воздуха, при комнатной т-ре и атмосферном давлении в течение 4 час. пропускали 20 *л* $3H_2 + N_2$ — смеси и получили 40 *мл* NH_3, который поглощали 0,1 н. H_2SO_4. Г. Рабинович

21980 П. **Способ получения концентрированной несодержащей кислот аммиачной воды.** Шмаленбах (Verfahren zur Herstellung von verdichtetem, entsäuertem Ammoniakwasser. Schmalenbach Adolf) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945754, 19.07.56

Доп. к пат. ФРГ 931645 (РЖХим, 1957, 31230). Часть слабой аммиачной воды (АВ), подогретой до 75—80° за счет теплообмена с выходящей из диссоциатора слабой АВ, очищ. от кислых газов, можно подавать в середину диссоциатора. Остальную слабую АВ подают в верх диссоциатора при нормальной т-ре (до ~25°). Выходящие из диссоциатора кислые газы практически не содержат NH_3 и промывка их водой не нужна. Г. Рабинович

21981 П. **Способ извлечения гидразина** (Procédé de récupération de l'hydrazine) [Fairmount Chemical Co., Inc.]. Франц. пат. 1121843, 27.08.56

Смесь, полученную при р-ции мочевины или NH_3 с р-ром NaOCl и содержащую соответственно 1—4% или 0,5—2% N_2H_4, NaOH, Na_2CO_3 (только в случае применения мочевины), NaCl и воду, подают в кипящей при 125—150° конц. р-р едкой щелочи, предпочтительно в 30—50%-ный NaOH. При этом происходит быстрое испарение N_2H_4 и H_2O; пары направляют на ректификацию. Часть р-ра отводят для отделения накапливающихся в нем солей. Г. Рабинович

21982 П. **Получение синильной кислоты из природных газов, аммиака и атмосферного воздуха.** Сасаки (天然ガス，アンモニア，空氣より青酸製造法. 佐々木一雄). Японск. пат. 8413, 21.12.54

В целях удешевления процесса получения HCN из природных газов, NH_3 и воздуха предлагается вместо дорогостоящих катализаторов (К) из Pt и Pt-Rh-сплава использовать К из окислов Ti, Al, Mg, Be, Th или из смешанных окислов этих элементов с добавлением к ним 5—10% Pt. Пример. Вначале из Al_2O_3 изготовляют небольшие цилиндры диам. 3 *мм* и высотой 3 *мм*. Эти цилиндры погружают в водн. р-р $(NH_4)_2PtCl_6$ с таким расчетом, чтобы они поглотили до 10% Pt. Затем их помещают в камеру, где находятся пары формалина. Здесь происходит их сушка и восстановление. Слой К толщиной 8 *мм* помещают в печь. Снизу под слой К пропускают нагретый (электронагревателем) до 850° воздух и, когда т-ра воздуха над К достигнет 500°, подогревание и подачу подогретого воздуха прекращают и над слоем К пропускают смесь природных газов, NH_3 и воздуха со скоростью 2 *л/см² мин*. Выход HCN составляет 70—80% от общего кол-ва NH_3. При пользовании К из $Pt\text{-}Al_2O_2\text{-}ThO_2$ при соотношении его компонентов 0,10 : 0,85 : 0,05 выход HCN 75—83%. В. Зломанов

См. также: Получение NH_3 и HCN в качестве побочных продуктов при сухой газоочистке 22660

Содовая промышленность

21983. **О регулировании соотношения NH_3/CO_2 в осадительных колоннах.** Щетинский В. В., Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 83—94

Статистический анализ (описана методика) данных обследования режима осадительной колонны (ОК) показал, что основной причиной колебаний титра связанного NH_3 в жидкости, выходящей из ОК, являются значительные колебания конц-ии NH_3 в рассоле; конц-ия Cl′ в рассоле поддерживается достаточно постоянной. Титр связанного NH_3 стабилизируют, поддерживая постоянной конц-ию NH_3 в рассоле (что может быть достигнуто автоматизацией станции абсорбции). Для автоматич. регулирования соотношения NH_3/CO_2 в ОК наиболее рациональной является схема с регулятором т-ры верха ОК. Г. Рабинович

21984. **Определение парциальных упругостей паров NH_3, CO_2 и H_2O над жидкостями теплообменника дистилляции. Сообщение 1. Угничев Н. Я., Алферова В. Н., Гришко Л. В.**, Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 95—106

Определены статич. методом парц. упругости паров (p) CO_2, NH_3 и H_2O от верха до низа скрубберного теплообменника дистилляции (ТДС) над жидкостями и флегмой при 65—95°. Данные о зависимости p и общего давления от т-ры и состава жидкостей приведены в таблице и графиках. Относительный рост величины p_{CO_2} увеличивается с повышением т-ры жидкости. Увеличение конц-ии NH_3 в жидкости понижает p_{CO_2}, ухудшая отгонку. Это снижение тем больше, чем ниже т-ра дистилляции. p_{H_2O} при постоянных т-рах, содержании NH_4Cl и NaCl и изменении конц-ии CO_2 и NH_3 в жидкости остается практически постоянной. Приведена таблица расчета содержания NH_3 и CO_2 в парогазовой фазе над жидкостями при постоянных давлениях. Процесс дистилляции по высоте ТДС представлен на диаграмме $NH_3 - CO_2 - H_2O$, из которой видно, что выделение CO_2 из жидкости происходит по всей высоте ТДС, а содержание NH_3 в парах достигает максимума (42—50%) в середине ТДС. Г. Рабинович

21985. **Потенциометрическое определение Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ в жидкости на выходе из декарбонатора при производстве очищенного бикарбоната натрия. Войцеховский А. Е., Страшок А. Ф.**, Тр. Всес. ин-та сод. пром-сти, 1956, 9, 107—112

В стакан для титрования с двумя электродами (из Sn и Cd), подключенными к гальванометру, сначала вводят точно отмеренное кол-во 1 н. р-ра NaOH, а затем анализируемую пробу. При этом кол-во NaOH берут с таким расчетом, чтобы после перехода $NaHCO_3$ в Na_2CO_3 в р-ре оставался некоторый избыток его (2—3 *мл*), затем производят титрование (вначале титруется избыток NaOH, а потом Na_2CO_3). По объему р-ра HCl (отсчитанному после первого и второго скачков потенциала) рассчитывают содержание Na_2CO_3 и $NaHCO_3$. Преимущество метода в том, что на выполнение анализа требуется 4—5 мин. В. Борисова

21986. **Расчет распределения концентрации каустической соды в промышленных диализаторах. Хасигути, Синохара** (アルカリ透析機内の濃度計算について. 樋口稔, 篠原久), 九州大學工學集報, Кюсю дайгаку когаку сюхо, Technol. Repts Kyushu Univ., 1957, 29, № 4, 268—271 (японск.)

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

21987. **Стабилизация концентрированных растворов перекиси водорода.** Шамб (Stabilization of concentrated solutions of hydrogen peroxide. Schumb Walter C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1759—1762 (англ.)

Исследовано влияние стабилизирующих добавок, в частности $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ (I), на скорость разложения (СР) конц. р-ров H_2O_2. Исследования СР 90%-ной товарной H_2O_2 в посуде из боросиликатного стекла показали, что добавка небольших кол-в I более эффективна, чем редистилляция р-ра. Так, если СР (в % за час) снижается от 0,005 до 0,0022 при добавке 0,001% $Na_4P_2O_7 \cdot H_2O$ (II) (считая на $P_2O_7^{4-}$) и до ~0,0017 —

при редистилляции, то при добавках 0,002% I (считая на SnO_2) СР составляет 0,0006. Одновременная добавка I (0,002%) и II (0,001%) снижает СР только до 0,012 и до 0,0009 в случае редистилляции стабилизированного р-ра. Оптимальная конц-ия I для 90%-ной H_2O_2 0,002%. Опыты с 10—90%-ными р-рами H_2O_2, стабилизированными 0,0035% I, как и с 40—90%-ными, стабилизированными 0,0001% I или 0,0001% I + 0,0005% II, показали, что СР практически не зависит от конц-ии H_2O_2. Добавки II и в этом случае не повышают стабилизирующих свойств I. I эффективен только в случае загрязнения H_2O_2 такими каталитически ускоряющими разложение примесями, как ионы Fe и Cu, и не эффективен при загрязнении р-ра ионами Cr или CrO_4^{2-}.

Л. Херсонская

21988. Транспорт концентрированной перекиси водорода в полевых условиях. К и ф, Р е й л и (Field transportation of concentrated hydrogen peroxide. K e e f e J o h n H., R a l e i g h C h a r l e s W.), Amer. Rocket Soc. [Preprints], 1956, № 328, 17 pp., ill.; Jet Propuls., 1957, 27, № 6, 663—664, 677, 737 (англ.)

Описаны (с указанием технич. условий на изготовление) барабаны, автомобильные и ж.-д. цистерны для транспорта 90%-ной H_2O_2, а также вспомогательное оборудование для их обслуживания (насос, вентили и трубопроводы, контрольно-измерительные приборы и др.). Приведены иллюстрации. Библ. 4 назв.

Г. Рабинович

21989. Влияния насыщенных растворов поваренной соли на прочность каменной соли из копей «Окна Мурешулуй». С т а м а т и у (Cercetări referitoare la influenţa soluţiilor saturate de clorură de sodiu asupra rezistenţei la eforturi mecanice a sării geme de la salina Ocna Mureşului. S t a m a t i u M.), Rev. minelor, 1956, 7, № 9, 399—413 (рум.; рез. русск., нем.)

Результаты определения механич. свойств (сопротивляемость сжатию, растяжению, разрыву, изгибу и срезу) 364 образцов из каменной соли копей «Окна Мурешулуй» после их выдержки в течение 7 дней в насыщ. р-ре NaCl. Эти величины сравниваются с данными для сухих образцов. Образцы в форме кубиков, выдержанные в насыщ. р-ре NaCl, дают увеличение сопротивления на сжатие на 4—16%. У выдержанных в NaCl образцов в виде тонких призм сопротивление на срез на 21% больше, чем у сухих. Увеличение сопротивления на сжатие и срез у сырых образцов объясняется отложением мелких кристаллов NaCl в порах и шероховатостях поверхности образцов. Сопротивление изгибу и растяжению уменьшается на 50%, что объясняется снижением сцепления между кристаллами соли вследствие действия насыщ. р-ра NaCl. Изменение механич. свойств зависит от степени проникновения р-ра NaCl вглубь образца. Образцы белой соли показали более низкую сопротивляемость излому по сравнению с образцами соли синеватого оттенка из полосатой соли благодаря отличию структуры и текстуры между этими разновидностями солей. Библ. 7 назв.

Я. Матлис

21990. Исследование океанских солей. Часть 1. О двойных солях, кристаллизующихся из пятикомпонентной системы $Na-K-Mg-Cl-SO_4-H_2O$. Н а к а я м а (海洋鹽類に關する研究. 第 1 報. Na-K-Mg-Cl-SO_4-H_2O系より析出する複鹽について. 中山道夫), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 1, 25—35 (японск.; рез. англ.)

Известно 9 двойных солей (ДС), кристаллизующихся из пятикомпонентной системы $Na-K-Mg-Cl-SO_4-H_2O$, в частности: астраханит (I), карналлит, глазерит (II), каинит, лангбейнит (III), леонит, вантгоффит, шёнит, лёвеит. Американское общество испытания материалов (ASTM) приводит данные, касающиеся только трех из этих ДС: I, II и III. В данной работе с 9 искусственно приготовленными ДС проведены микрофотографич., а затем рентгенографич. (на дифрактометре со счетчиком Гейгера с использованием K_α -излучения Cu) исследования. Установлено: 1. Для I наиболее интенсивная линия $d = 3{,}25$ А, приведенная ASTM, разделена на два максимума $d = 3{,}28$ и 3,24 А. Соответственно линию наибольшей интенсивности следует отнести к $d = 4{,}53$ А. Кроме того, установлен ряд небольших максимумов, вообще не приведенных ASTM. 2. Для II установлено, что максим. d не 4,07 А (d_{101}), как приводится в таблицах ASTM, а 4,87 А (d_{100}). Соответственно определены константы решетки: решетка гексагональной системы, a 5,64 А, c 7,33 А, $c/a = 1{,}298$. Исправлены коэф. интенсивности. 3. Данные, полученные при исследовании III, хорошо согласуются с величинами, опубликованными ASTM. Определена каждая дифракционная линия. 4. Для каждой из остальных шести солей найдены величины d, решетки и соотношения интенсивности дифракционных линий. Библ. 21 назв.

Л. Херсонская

21991. Применение железа для осаждения золота. С у в о р о в с к а я Н. А., Сб. научн. тр. Моск. ин-та цветн. мет. и золота и ВНИТО цветн. металлургии, 1957, № 26, 35—40

Au осаждают пропусканием Au-содержащего цианистого р-ра через стеклянный тигель с пористым дном (диам. 2 *см*, высота 8 *см*), на которое плотно укладывается Fe-стружка (10 *г*). Из первого тигля р-р поступает во второй. Фильтрация р-ра производится в течение 2-х час. со скоростью ~ 1,5 *см³/мин*. Найдено, что при подкислении р-ра осаждение Au с помощью Fe дает удовлетворительные результаты.

Н. Ширяева

21992. Использование руд и производство хлористого аммония. А р а в а м у т х а н (Mineral utilisation and production of ammonium chloride. A r a v a m u t h a n V.), Industr. India, 1957, 8, № 5, 11, 13 (англ.)

Обзор. Рассмотрены возможности получения NH_4Cl при хим. обработке бедных руд HCl (газом или к-той) или Cl_2 при получении: $Al(OH)_3$, Mn-концентрата, $CaHPO_4$, $MgCO_3$, Zr-гидроокиси, TiO_2, $Cr(OH)_3$, Pb, S и электролитич. Fe, ZnO и S, Cu, S и электролитич. Fe, Sb, S и электролит. Fe; Na_2SO_4 и карбоната щел.-зем. металла.

Г. Рабинович

21993. Водосодержание и устойчивость отбеливающих порошков. Т а н Ю - ц и, Х у а Т у н - в э н ь, Л я о Г у й - ф э н, Ч и ф а н - ц з е, Л и н ь Ц з ы - х у а н (漂白粉的水分及其穩定性唐有祺. 華彤文, 廖桂芬, 池訪傑, 林子煌), 化學學報, Хусюэ сюэбао, Acta chim sinica, 1957, 23, № 1, 52—67 (кит.; рез. англ.)

При исследовании образцов (О) отбеливающего порошка (ОП) и сырого гипохлорита Ca, представляющих собой смесь $Ca(OCl)_2$, $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$, установлено, что основным критерием для определения устойчивости ОП является содержание в нем H_2O. Устойчивость ОП определялась индексом, показывающим отношение в процентах кол-ва активного хлора в О после нагревания до 90° к кол-ву активного хлора в О до нагревания. О нагревали 8 час. в маленьких трубках, закрытых стеклянными пробками. В случае высушивания ОП или сырого гипохлорита Ca при 25° и давл. 0,1 *мм* рт. ст. индекс устойчивости достигал 100%. При этом происходила полная дегидратация $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$ (при 5 *мм* рт. ст.) и частичная $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ до $CaCl_2 \cdot H_2O$ (при 1 *мм* рт. ст.). Регулируя кол-во удаляемой воды в О, можно изменять индекс устойчивости от 0 до 100%. Скорость разложения ОП связана линейной зависимостью с кол-вом удаляемой воды. Тщательно высушенные образцы не разлагаются даже при 90°, разложение группы OCl^-, вероятно, происходит почти исключительно в фазе $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$. Линейная за-

[зав]исимость скорости разложения от кол-ва удаляемой воды свидетельствует о том, что скорость разложения при 90° изменяется линейно в соответствии с содержанием в ОБ компонента — $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$. Приведены способы расчетов скорости разложения ОП при их хранении. Библ. 21 назв. Л. Херсонская

21994. **Экстракция хлористого цинка фурфуролом из раствора сульфата цинка. Гаруин, Уинтерботтом** (Liquid-liquid extraction of zinc chloride from sulfate with furfural. Garwin Leo, Winterbottom James M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1355—1360 (англ.)

Экспериментально найдены константы распределения (КР) $ZnCl_2$ (I) и $ZnSO_4$ (II) для системы вода — фурфурол. Установлена возможность селективного выделения I в органич. фазу (ОФ) с последующей его реэкстракцией и получением чистого I. Исследования с р-рами, содержащими ~ 2—20% I и ~ 5—35% II, показали, что при 25° КР для I колеблется в пределах от ~ 0,01 до 0,6 — в зависимости от конц-ии I и отношения II к I в исходном р-ре. Повышение как конц-ии I, так и указанного отношения увеличивает КР. Несколько снижается КР при повышении т-ры до 50° и в большей степени при подъеме т-ры до 75°. II при этом в ОФ практически не переходит. Полученные данные могут быть использованы в промышленной технологии, в частности для очистки загрязненных I маточных р-ров обычного процесса перекристаллизации II. В соответствии с диаграммой растворимости разб. р-ры, содержащие II и I, рекомендуется перед экстракцией упарить вначале при 38—49° (с получением суспензии гексагидрата), а затем при 70—75° с последующим нагревом до рабочей т-ры и получением горячего р-ра, подаваемого в экстрактор. Из раффината при охлаждении можно выделить кристаллич. II, а маточник возвратить в цикл. I из ОФ реэкстрагируется водой. При непрерывной противоточной экстракции и КР ~ 0,1 необходимое рабочее соотношение растворитель : вода ≈ 15—20, которое обеспечивает 85%-ную Э I. Библ. 23 назв. Л. Херсонская

21995. **Исследования по определению температур, необходимых для вскрытия галимба-бокситов, и в частности по установлению оптимального режима переработки так называемых «трудно вскрывающихся» венгерских бокситов. Богарди** (Halimbai-bauxit feltárási hőfokviszonyainak tanulmanyozása, különös tekintettel az un. «rosszul-feltarható» hazai bauxitféleségek optimális üzemi feldolgozására. Bogardi Endre), Kohász. lapok, 1956, 11, № 5, 225—232 (венг.; рез. англ., нем.)

В последнее время наблюдается прогрессирующее ухудшение вскрываемости галимба-бокситов, а также и других венгерских бокситов (напр., Ниирадских). В связи с этим предприняты исследования по определению оптимальных т-р автоклавного процесса (АП). Установлено, что некоторые сорта венгерских бокситов чувствительны к температурному оптимуму в ходе АП; доказана необходимость разработки новых технологич. режимов вскрытия. С целью внедрения в промышленность проведены опыты по ведению АП с «комбинированным нагревом» и, кроме того, экспериментально получены мало известные до сих пор точные соотношения между т-рой кипения и упругостью пара пульпы (щелок и тонкоразмолотый боксит). Полученные данные применимы к условиям произ-ва Al_2O_3 в Венгрии. Л. Херсонская

21996. **Влияние соединений серы на дисперсионный состав гидроокиси алюминия в процессе декомпозиции алюминатных растворов. Кузнецов С. И., Важенин С. Ф.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 2, 297—299; Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 68—70

При добавлении Na_2SO_3 к алюминатному р-ру (АР) увеличивается крупность $Al(OH)_3$, получаемой при декомпозиции АР, что, вероятно, происходит за счет увеличения вязкости р-ра; степень разложения АР при этом снижается. Добавление Na_2S в кол-ве до 5,4% $Na_2O_{сульфид}$ от $Na_2O_{общ}$ не оказывает влияния на дисперсионный состав $Al(OH)_3$, но снижает степень разложения АР. Г. Рабинович

21997. **Материальный баланс по сере в производстве глинозема по методу Байера. Кузнецов С. И., Важенин С. Ф.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 71—72

Приведен баланс по S глиноземного цеха. Накопление S в алюминатных р-рах может достигать > 6 г/л в пересчете на $Na_2O_{сульф}$. Источниками S в процессе являются бокситы (76%), фильтрат цеха кальцинации, используемый для промывки $Al(OH)_3$ (13%), и вода для промывки красного отвального шлама (9,8%). Из цикла S выводится с красным шламом (74%) и продукционной $Al(OH)_3$ (23%). Г. Рабинович

21998. **Синтез полисульфидов водорода. Мейснер, Конуэй, Микли** (Synthesis of hydrogen persulfides. Meissner H. P., Conway E. R., Mickley H. S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1347—1353 (англ.)

Водные р-ры свежеприготовленных Na_2S_x ($x = 1,5 \div 5$) приливали при перемешивании и охлаждении до 0° к р-ру неорганич. к-ты и получали «сырые масла» (СМ) состава H_2S_n ($n = 4 \div 10$) с растворенными в них H_2S и S, которые с трудом отделялись от р-ров; при р-циях выделялся H_2S и осаждалась S. При приливании к-ты к р-ру Na_2S_x СМ получить не удалось. Исследовано влияние различных факторов на выход и состав СМ. HCl (к-та) дает лучший выход и меньшее n, H_3PO_4 меньший выход и большее n, H_2SO_4 — средние результаты. При увеличении x увеличивается выход и n. При увеличении скорости перемешивания увеличивается выход и уменьшается n; при этом при наличии в сосуде отражательных перегородок кривая выхода имеет максимум, а кривая n — минимум. При уменьшении конц-ии Na_2S_x в р-ре от 2 до 1 моля выход увеличивается, а n уменьшается. Изменение конц-ии HCl (к-та) от 10 до 37 вес.% влияет мало, а изменение конц-ии H_2SO_4 — значительно, причем при 35% кривая выхода имеет максимум, а кривая n — минимум. Повышение т-ры несколько увеличивает выход и уменьшает n. Рассмотрен механизм образования полисульфидов Na и H_2S_n. Библ. 18 назв. Г. Рабинович

21999. **Производство двуокиси титана. У Юн-цин** (二氧化鈦的制造. 吳永慶), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 12, 602—605 (кит.)

В реактор, содержащий 65%-ную H_2SO_4, нагретую до 120°, постепенно вводят порошок ильменита (сито № 325), в кол-ве, соответствующем р-ции: $2FeTiO_3 + 7H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2Ti(SO_4)_2 + 7H_2O$. Смесь нагревают до кипения (135—145°) в течение 3 час. Гелеобразный продукт р-ции разбавляют водой до уд. в. 1,5, охлаждают до 80° и затем восстанавливают с помощью Fe-опилок, получая при этом р-р $Ti(SO_4)_2$ и $FeSO_4$. Полученный р-р фильтруют для отделения большей части $FeSO_4$, фильтрат направляют в кристаллизатор, футерованный свинцом, где при охлаждении р-ра выпадает кристаллич. $FeSO_4$. После отделения $FeSO_4$ к р-ру, содержащему $Ti(SO_4)_2$, добавляют воду и кипятят в течение 2 час. В результате гидролиза выпадает H_2TiO_3, которую промывают, сушат и прокаливают. Состав готового продукта (в %): TiO_2 96,3—98,84, Fe_2O_3 0,05—0,2, S 0,06—0,31. С. Ширяев

22000. Сульфатизирующий обжиг сульфида марганца. Панцулая Т. В., Бучукури Я. Г., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5 (46), 92—97 (рез. груз.)

Опыты показали, что при т-ре > 650—700° степень сульфатизации MnS уменьшается значительно, а при 800° $MnSO_4$ после 50—60 мин. обжига полностью разлагается. Степень сульфатизации увеличивается при увеличении тонины помола и продолжительности контактирования обжиговых газов с твердой фазой, однако в первые 10—15 мин. образуется 60—70% общего кол-ва сульфата. При обжиге MnS в атмосфере O_2 в статич. условиях можно повысить степень сульфатизации MnS при 600° за 1 час. до 80,1%. Библ. 11 назв. Г. Рабинович

22001. Окисление окислов железа. Лечнар (Utlenianie tlenków żelaza. **Lęcznar Franciszek**), Hutnik (Polska), 1956, **23**, № 11, 413—418 (польск.)

Изучен вопрос окисления восстановленных окислов железа FeO (I) и Fe_3O_4 (II) во время их охлаждения до γ-Fe_2O_3 (III) и α-Fe_2O_3 (IV). Окисление до IV связано с исчезновением магнитных свойств. Установлено существование зависимости между содержанием немагнитных в-в в окисленных продуктах и т-рой и продолжительностью восстановления лимонита (Л), а также продолжительностью охлаждения полученного из него II. Порошкообразный Л, восстановленный до II при 750, 850 и 950° и затем охлажденный в печах и на воздухе в течение 25—95 мин., окисляется до III. Л, восстановленный до I при 850 и 950° и охлажденный на воздухе, окисляется до II. Наименьшие потери Fe дают I и II при охлаждении от 800 до 950°. Переход III в IV наблюдается при медленном охлаждении от 650°. Л прокаливали в открытых железных тиглях; продолжительность восстановления считали с момента выравнивания т-р печи и тигля. Библ. 11 назв. С. Яворовская

22002. Кобальт — металл для промышленности и химическое сырье. Хакен (Kobalt-Werkmetall und Chemierohstoff. **Haken W. von**), Shem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 635—636 (нем.)

Приведены данные информационного центра в Брюсселе о ценах и объеме произ-ва Co. В 1956 г. мировое произ-во Co (без СССР) составило 14 829 *т*, из них 1620 *т* произведено в Канаде, 1410 *т* в США, 9089 *т* в Бельгийском Конго и 1200 в Северной Родезии. Перечислены компании и фирмы, вырабатывающие Co; охарактеризованы перерабатываемое сырье и получаемый металл. Л. Херсонская

22003. Производство окиси кобальта. Мяо-Цюаньюань (氧化鈷的製造. 繆泉源), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 5, 221—225 (кит.)

Плав, полученный восстановительной плавкой Со-руды, в присутствии окислителя (измельченная руда), растворяют при продолжительном кипячении в разб. H_2SO_4 при pH ~ 3—4. Осадок, состоящий в основном из $Fe_2(OH)_4SO_4$, отделяют; из р-ра (содержание Co ~ 5 *г/л*) осаждают Co и примеси действием Na_2S. Сульфиды выпадают в следующей последовательности: CuS, ZnS, CoS, NiS, MnS. При добавлении к осадку сульфидов избытка р-ра, содержащего $CoSO_4$, почти весь MnS переводят в $MnSO_4$; последний отделяют многократным промыванием (отношение Co : Mn в осадке сульфидов ≈ 100 : 3). Осадок смеси сульфидов сушат и прокаливают в отражательной печи при 500—600° (окисление), получая при этом соответствующие сульфаты, которые затем растворяют в горячей воде. Из р-ра (содержание Co 60 *г/л*) удаляют тяжелые металлы (главным образом Cu) путем кипячения его вместе с CoS (полученном ранее при осаждении). В результате р-ции $CuSO_4 + CoS \rightarrow CoSO_4 + CuS$ осадок CuS отделяют. Оставшееся в р-ре малое кол-во Mn (2%) удаляется в виде MnO_2 путем введения в р-р небольших кол-в окислителя (сернокислый р-р $KMnO_4$; pH = 2, т-ра 80°). Осаждение Co в виде $Co(OH)_3$ и отделение его от Ni производят в несколько стадий обработкой р-ра смесью NaOCl и Na_2CO_3. $Ni(OH)_3$ не выпадает, так как $NiSO_4$ окисляется труднее. Осадок $Co(OH)_3$ сушат, измельчают и прокаливают при 600°. Получают окись Co. С. Ширяев

22004. Исследование коагулянтов для осаждения, уплотнения осадка и фильтрации в процессе Шеррит Гордона. Эванс, Кунда, Цзян (Studies on flocculants for settling, thickening and filtration in the Sherritt Gordon process. **Evans D. J. I., Kunda W., Chiang P.**), Canad. J. Chem. Engng, 1957, **35**, № 1, 25—32 (англ.)

В процессе выщелачивания сульфидного концентрата с целью растворения сульфидов Ni, Cu и др. получаются содержащие Fe и Si студенистые осадки, которые должны быть отделены от р-ра. Приводятся результаты испытаний 16 различных в-в в качестве коагулянтов, обеспечивающих улучшение условий отделения этих осадков путем отстаивания и фильтрации. Библ. 19 назв. В. Коган

22005. Грануляция пылевидных материалов с крепкой серной кислотой. Гецкин Л. С., Батюк А. Г., Цыб П. П., Цветн. металлы, 1957, № 7, 23—25

Разработан способ сульфатизации пылей, содержащих Pb, Cu, Zn, Cd, As, редкие металлы, Cl и F. Пыль и конц. H_2SO_4 подаются раздельно на вращающийся чашевой гранулятор, изготовленный из обычной стали и закрытый кожухом для отсоса газов. При гранулировании выделяется теплота и т-ра повышается (в зависимости от состава пыли, напр., до 200°); при этом выделяется до ~80% Cl и F в виде HCl и HF. Для полной отгонки As, происходящей при 300—350°, полученные гранулы подают на 2-й гранулятор, имеющий внешний электрообогрев. Процесс автоматизирован. Г. Рабинович

22006 П. Способ получения борогидридов щелочных металлов. Шектер (Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallborhydriden. **Schechter William Howard**) [Callery Chemical Co.]. Пат. ФРГ 958646, 21.02.57

В очень тонкую суспензию щел. металла в инертной высококипящей жидкости (напр., в минер. масле) при т-ре 250—265° (до 350°) непрерывно вводят сухие H_2 и одно или несколько соединений B (борогалогениды, алкилбораты, B_2O_3, соединения типа $NaBF_4$). Существенным является поддержание металла в суспендированном состоянии до конца процесса, что достигается, в частности, с помощью механич. мешалок, делающих 3—6 тыс. об/мин. Р-ции образования борогидридов проходят с достаточной скоростью при т-рах выше 255—300° и избыточном давл. 7—10 *ат*. В другом варианте щел. металл распыляется током H_2 и вместе с ним поступает в горячую инертную жидкость. После охлаждения реакционной массы осадок промывают и из него экстрагируют борогидрид 70—95%-ной чистоты (в зависимости от характера соединения B). Л. Херсонская

22007 П. Получение борогидрида лития. Виберг, Клейнот (Verfahren zur Herstellung von Lithiumborhydrid. **Wiberg Egon, Klejnot Olgierd**) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР 12585, 28.01.57

Процесс получения $LiBH_4$ из LiH и BF_3 проводится в 2 стадии (С). На 1-й С получают B_2H_6 обычным способом по р-ции между LiH и BF_3 в присутствии катализатора. На 2-й С B_2H_6 в присутствии катализатора обрабатывают 4-кратным против стехиометрич. кол-вом LiH. После отделения $LiBH_4$ избыточный LiH

вместе с катализатором (предпочтительно этиловым спиртом) передается на 1-ю С. Л. Херсонская

22008 П. **Способ получения хлорида лития из карбоната лития.** Йоппен (Verfahren zur Herstellung von Lithiumchlorid aus Lithiumcarbonat. Joppen Rudolf) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 961707, 11.04.57

Li_2CO_3 смешивают с NH_4Cl, взятым в небольшом избытке против кол-ва, необходимого для получения LiCl; смесь выдерживают при т-ре ~335°. В другом варианте Li_2CO_3 и NH_4Cl располагают отдельными слоями, так что пары сублимирующегося NH_4Cl пронизывают слой Li_2CO_3 и реагируют с ним. Л. Херсонская

22009 П. **Получение борогидридов натрия или калия.** Баумгарт (Verfahren zur Herstellung von Borhydriden des Natriums oder Kaliums. Baumgart Horst) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Ressler]. Пат. ФРГ 956037, 10.01.57

Борогидриды Na или K получают по р-ции между соответствующими гидридами и BF_3 при мол. соотношении $BF_3 : NaH(KH) = 1 : 4$. Р-цию проводят в присутствии эквимолярного NaH кол-ва триметилового эфира борной к-ты (I) в тетрагидрофурановом р-ре. BF_3 применяют в виде продукта присоединения его эфирата и тетрагидрофурана (II). В частности, к 10 *г* 95%-ного NaH при т-ре 60—65° в течение 20 мин. прибавляют 200 *мл* смеси I и II (44 *г* I). После получасовой выдержки при 72—75° реакционную смесь охлаждают до комнатной т-ры и, продолжая охлаждение и перемешивание, в течение 20 мин. прибавляют 10,4 *мл* насыщ. BF_3 тетрагидрофуранэтерата (6,6 *г* BF_3), разб. 25 *мл* II. Через 1 час. заканчивается выделение осадка $NaBH_4$ и NaF; за 30 мин. смесь нагревают до т-ры кипения и еще 30 мин. кипятят с возвратом дистиллята. Затем т-ру поднимают до 80—100° и отгоняют II вместе с выделившимся I. Остаток высушивают в вакууме при 250°. Выход $NaBH_4$ в пересчете на NaH составляет 97,6% от теоретич. Для выделения борогидрида Na или K из смеси с NaF или KF применяют экстракцию соответствующими р-рителями, в частности изопропиламином. Л. Херсонская

22010 П. **Способ превращения нитритов в нитраты.** Земель, Леман (Verfahren zur Überführung von Nitriten in Nitrate. Semel Georg von, Lehmann Heinz) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 958381, 21.02.57

Для превращения нитрита в нитрат к р-ру добавляют немного (0,5—1%) HNO_3 и обрабатывают р-р O_2 под давл. > 2 *ати* при т-ре $\geqslant 70°$. Пример: к р-ру, содержащему $NaNO_2$ и $NaNO_3$ (по 10 или по 20%), добавили 1% HNO_3 и обрабатывали р-р кислородом под давл. 5 *ати* при 100°. Через 2 часа 99% нитрита превратилось в нитрат. Г. Рабинович

22011 П. **Способ производства непылящего, крупнозернистого и прочного к истиранию хлористого калия.** Аутенрит, Рике (Verfahren zur Erzeugung staubfreien, grobkörnigen und abriebfesten Chlorkaliums. Autenrieth Hans, Rieke Heinz) [Verkaufsgemeinschaft Deutscher Kaliwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 933567, 29.09.55

Способ включает технологию произ-ва, изложенную ранее (РЖХим, 1957, 41670). Р-р KCl охлаждают в многоступенчатой вакуумной установке в присутствии 3—20 *мг/л* поверхностноактивных в-в (первичные алифатич. амины или их соли с числом атомов C 8÷20, а также сульфаты и сульфонаты первичных алифатич. спиртов с числом атомов C в прямой цепи 8÷14), а затем вводят в классификатор. После разделения получают 20—50% крупных кристаллов и подают их во вторую стадию кристаллизации, где при прибавлении солей тяжелых металлов ($PbCl_2$, $SnCl_2$, соли Bi^{3+} и др.) происходит получение готового продукта, а оставшуюся суспензию мелких кристаллов концентрируют и возвращают в 1-ю стадию процесса для затравки. Способ отличается тем, что соли тяжелых металлов прибавляют равномерно на все ступени 2-й стадии процесса так, чтобы конц-ия их в р-ре несколько превышала нижний предел (0,01 ÷ 0,03 *г/л*), предотвращающий выпадение мелких кристаллов. При этом расход тяжелых металлов составляет 18% от кол-ва, применяемого в ранее изложенном способе. М. Александрова

22012 П. **Способ получения покрытых смолой частиц калиевых солей.** Шельд, Эгбом (Resin-coated potassium salts and method of making the same. Schoeld Edmund A., Egbom Clarence W.) [Potash Co. of America]. Пат. США 2734002, 7.02.56

Патентуется способ обработки кристаллич. или зернистых гигроскопич. тонкодисперсных частиц солей K (напр., KCl) для уменьшения их склонности к агломерированию и слеживанию зерен при хранении. Тонкое покрытие (в виде пленки) поверхности отдельных частиц соли мочевино- или фенольноформальдегидной смолой производится смешиванием частиц KCl с водн. (25%-ными) р-рами смол при pH < 7, до полимеризации смолы, с последующим высушиванием продукта. Обработанные соли становятся менее гигроскопичными. Б. Шемякин

22013 П. **Получение борогидридов щелочноземельных металлов.** Виберг, Хартвиммер (Verfahren zur Herstellung von Erdalkaliborhydriden. Wiberg Egon, Hartwimmer Robert [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 961706, 11.04.57

В суспензию алкоголята щел.-зем. металла в тетрагидрофуране (I), кипящую в сосуде с обратным холодильником, вводят B_2H_6 (II). По окончании р-ции избыток алкоголята отделяют от р-ра, из которого отгоняют I, эфир борной к-ты и растворенный II. К концу отгонки получают белые кристаллы борогидрида щел.-зем. металла (Ca, Sr), содержащие кристаллизационный I. Из р-ра в I борогидриды осаждают также путем добавления углеводорода парафинового ряда, в частности петр. эфира. Л. Херсонская

22014 П. **Процесс осаждения безводного хромата кальция и содержащего его продукта.** Данн, О'Брайен (Process of precipitating substantially anhydrous calcium chromate and product resulting therefrom. Dunn Holbert E., O'Brien Ellis J.) [Vanadium Corp. of America]. Пат. США 2745764, 15.05.56

К р-ру Na_2CrO_4 медленно добавляют р-ры силиката, а затем алюмината Na. Вместо последнего может быть использована смесь NaOH и $Al_2(SO_4)_3$. Полученную суспензию (С) выдерживают в течение 2—15 мин. (в зависимости от т-ры) при 21—88° (49—88°) и pH 7,2—12 (7,4—8,2), при этом образуется алюмосиликат Na (I), частицы которого в дальнейшем служат центрами кристаллизации $CaCrO_4$ (II). К С затем добавляют твердый $CaCl_2$ или его р-р, предварительно нагретый до 49°. $CaCl_2$ берут в кол-ве 120% от стехиометрически необходимого для осаждения II. Т-ру С повышают до 93—102°, что ведет к осаждению смешанного продукта (СП), состоящего в основном из безводн. кристаллич. II и 2,5—6,5 вес. % (от общей массы в-ва) дискретных, аморфных, молочного цвета частиц геля I, состав которых отвечает ф-ле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Нагрев ведут при поддержании с помощью NaOH pH 8,2. II осаждается в виде устойчивых к истиранию и дегидратации иглообразных или столбчатых кристаллов диам. 5—15 и длиной 50—150 μ. СП имеет низкий (0,144—0,720 *г/см³*) объемный вес; кол-во исходных алюмината и силиката Na подбирают так, чтобы содержание SiO_2 и Al_2O_3 в СП составило соот-

ветственно 2,3—4,5 и 0,65—1,2%. Осадок отфильтровывают и сушат. Извлечение Cr в СП $\leqslant$80%.

Л. Херсонская

22015 П. Способ осаждения очень чистых сульфидов с однородной дисперсностью из растворов солей металлов при действии сероводорода. Браунхольц (Verfahren zur Ausfällung von Sulfiden größter Reinheit und Homogenität aus Metallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff. Braunholz Franz). Пат. ГДР 11897, 27.07.56

Для предупреждения роста кристаллов сульфида и повышения их выхода осаждение проводят быстро, создавая большую поверхность контактирования H_2S-газа с р-ром соли металла. Для этого отмеренное кол-во р-ра распыляют в реакторе, в котором находится в избытке H_2S, предпочтительно под давлением (2 *ати*), и (или) пропускают р-р через насадку противотоком или прямотоком с H_2S. Способ дает возможность получать чистый тонкодисперсный сульфид, в частности пригодный для люминесцентных составов (напр., ZnS, 70% частиц < 1 μ, 3% > 5 μ). Приведена схема.

Г. Рабинович

22016 П. Очистка концентрированных растворов солей. Дейвис (Purfication of concentrated salt solutions. Davis Clyde W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2746840, 22.05.56

Для очистки от примесей (II) (Fe, Mn, Cu, Cr, Pb, Mo) конц. р-ров $ZnCl_2$ (служащих средой для полимеризации алкилнитрила) или конц. р-ров $ZnCl_2$ в смеси с $CaCl_2$ и $MgCl_2$ (используемых для коагуляции латекса), к нагретому до т-ры $> 50°$ ($> 100°$, напр., 125°) ~40%-ному (60%-ному) р-ру $ZnCl_2$ или $ZnCl_2$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$ добавляют растворимый в воде персульфат (I) K, Na, NH_4 (или любой другой I), растворимость которого в воде $\geqslant$1%. I применяют в избытке к присутствующим в виде II Fe, Cu и другим загрязняющим, металлам. Коричневый желатинообразный осадок, содержащий II, отфильтровывают, а р-р для разложения избытка I нагревают при перемешивании до кипения. (В случае очистки р-ров с $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в р-ре вплоть до окончания разложения I должны присутствовать небольшие кол-ва CaO и MgO). К кипящему р-ру добавляют цинковый порошок в виде водн. суспензии (вместо порошка Zn, служащего восстановителем и коллектором для осаждения Cu, возможно применение других видов металлич. Zn с хорошо развитой поверхностью). Кипячение продолжают в течение ~ 1 часа, затем р-р охлаждают и отфильтровывают от Zn, с которым осаждается практически вся Cu. Для нейтр-ции ZnO, MgO и CaO к р-ру добавляют HCl (к-та).

Л. Херсонская

22017 П. Способ получения криолита из фторсодержащих промывных вод и отбросных щелоков. Вендт (Verfahren zur Herstellung von Kryolith aus natriumfluoridhaltigen. Wasch- und Ablaugen. Wendt Günther) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Пат. ГДР 13524, 22.07.57

Из р-ров, содержащих NaF (50 *г/л*), осаждают Na_3AlF_6 путем прибавления свежеприготовленного р-ра AlF_3. При приготовлении р-ра AlF_3 исходят из примерно стехиометрич. кол-в $Al(OH)_3$ и 80%-ной HF; к-ту вводят в водн. суспензию $Al(OH)_3$ и по окончании р-ции прекращают перемешивание во избежание кристаллизации AlF_3. Р-р AlF_3, нагретый за счет тепла р-ции до 90—95°, одновременно с р-ром NaF подают в реактор с мешалкой; перемешивание продолжают в течение 2—3 час. Выход 90—98%-ного криолита 99%.

Л. Херсонская

22018 П. Способ получения порошкообразной гидроокиси алюминия, преимущественно для фармацевтических целей. Лангер (Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Aluminimhydroxyd, vorzugsweise für pharmazeutische Zwecke. Langer Kurt) [C. F. Asche und Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 954451, 20.12.56

Гель $Al(OH)_3$ замораживают при т-ре (—8)—(—12°) и затем медленно его оттаивают; образовавшуюся хлопьевидную $Al(OH)_3$ осаждают. Основную часть водн. р-ра над хлопьевидным осадком декантируют или сифонируют, а затем отсасывают, удаляя в общем ~60% воды, находившейся в исходном геле. Осадок высушивают при т-ре $\leqslant$30° до содержания Al_2O_3 50%. Полученный порошок $Al(OH)_3$ обладает низким насыпным весом и весьма удобен для фармацевтич. целей. Наилучшие результаты дает CO_2-содержащий гель $Al(OH)_3$, образующийся при осаждении с помощью Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ из разб. р-ра соли Al.

Л. Херсонская

22019 П. Непрерывный метод вскрытия материала, содержащего двуокись титана. Кири, Мошель (Verfahren zum kontinuierlichen Aufschluß von titandioxydhaltigem Gut. Kyri Hans, Moschel Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955495, 3.01.57

TiO_2-содержащий материал смешивают с разрыхлителем и таким кол-вом конц. H_2SO_4, которое обеспечивает получение плотной, допускающей гранулирование массы. В частности, к 1000 вес. ч. 79%-ного по TiO_2 шлака прибавляют 520 вес. ч. кизельгура и 2080 вес. ч. 96%-ной H_2SO_4; гранулированную смесь обрабатывают в обычной вращающейся печи в течение 4 час. при 220—230°. Выщелачивание проводят при 50° 5000 вес. ч. воды; выход Ti 96—100%. Кизельгур сушат и возвращают в цикл.

Л. Херсонская

22020 П. Рафинирование металлического титана. Исицука (金屬チタニウムの精製方法. 石塚博) Японск. пат. 7854. 28.10.55

Губчатый Ti, полученный путем восстановления $TiCl_4$ металлич. Mg, просушивают, подогревая до ~135°, т. е. до т-ры, несколько выше той т-ры, при которой происходит выпаривание воды, содержащейся в $MgCl_2$. Затем его нагревают в вакууме до 250°. В результате получают металлич. Ti, который при плавлении не дымит и не разбрызгивается. Содержание Cl в таком Ti в 4 раза ниже, чем в металлич. Ti, полученном обычным путем.

В. Зломанов

22021 П. Способ получения ванадия. Бём, Глисман, Хенкель (Gewinniug von Vanadin. Böhm Benno, Glissmann Albert, Henkel Paul) [Ferbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 957262, 31.01.57

Хромовую руду после перевода в растворимую форму обрабатывают водой и CO_2 при т-рах выше 50°. К р-ру дополнительно рекомендуется добавлять карбонаты, в частности карбонат или бикарбонат Na. Вместо чистой CO_2 могут применяться отходящие печные газы, в состав которых входит CO_2. Такая обработка способствует получению р-ров хроматов с повышенным содержанием V.

Л. Херсонская

22022 П. Метод выделения металических окислов. Саладин, Шорнштейн, Фрей (Method of recovering metallic oxides. Saladin Otto, Schornstein Waldemar, Frey Walter). Канадск. пат. 517914, 25.10.55

Для выделения тонкодисперсного окисла металла (OM) из горячей суспензии (C) OM в газах (содержащих Cl_2 и O_2), полученной разложением и окислением летучего галогенида металла в присутствии избытка O_2 при т-ре $\geqslant$ 800° (напр., при приготовлении пигментной TiO_2 из $TiCl_4$), вначале быстро охлаждают эту C до т-ры $\leqslant$600°. Охлаждение производят смешением C с холодными газами (образовавшимися ранее при таком разложении и окислении), не содержащими OM. Затем охлаждают C в ряде охладитель-

ных зон отводом тепла от охлаждаемых извне и непроницаемых для газа стенок, сделанных из металлич. Al, покрытого с внутренней стороны тонкой пленкой из Al_2O_3. Окончательное охлаждение С и отделение ОМ от газов производят в зоне осаждения, изготовленной из Al с внутренним покрытием из Al_2O_3.
В. Шацкий

22023 П. Способ и аппаратура для получения карбидов металлов IV-а группы периодической системы, в частности карбида титана. Кралль (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Carbiden der Metalle der Gruppe IVa des Periodischen Systems, insbesondere von Titancarbid. Krall Friedrich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 955320, 3.01.57

Карбиды металлов IV группы, в частности TiC, получают по р-ции между соответствующими окислами и твердым С в вакууме. С целью интенсификации процесса рекомендуется охлаждение полученного карбида проводить в спец. камере, отделенной от реакционного пространства. В частности, процесс карбидизации ведут в графитовой трубе, а охлаждение — в медной, снабженной охладительной рубашкой. CO, выделяющуюся в процессе р-ции собирают в газометре, из которого возвращают в реакционное пространство для снятия вакуума при продвижении горячей лодочки с карбидом в холодильник. Охлаждение ведут также в атмосфере CO.
Л. Херсонская

22024 П. Очистка технического сульфата свинца. Вебер (Verfahren zur Reinigung von technischem Bleisulfat. Weber Wilhelm) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 960094, 14.03.57

Технический $PbSO_4$ суспендируют в H_2SO_4 конц-ии $<40\%$, причем весовое отношение $PbSO_4:H_2SO_4$ в смеси $\simeq 1:2$. Суспензию центрифугируют в течение 15 мин. при скорости 4000—5000 об/мин, в результате чего примеси с меньшим уд. весом механически удаляются. Для начала процесса рационально применять 80%-ную к-ту, так как она затем разбавляется влагой из воздуха и очищаемого материала. Для компенсации снижения уд. веса, к-ты рекомендуется прибавлять к ней насыщ. водн. р-р соли, напр. $NaNO_3$, Na_2SO_4, или растворять соль непосредственно в к-те. Растворимые примеси из $PbSO_4$ предварительно удаляются путем кислотной обработки, для которой применяется как H_2SO_4, выведенная из цикла центрифугирования, так и другие к-ты, в частности конц. HCl. Процесс контролируется по распределению добавленных к исходному материалу окрашенных в-в одинакового уд. веса с удаляемыми примесями.
Л. Херсонская

22025 П. Гранулированный фосфор и способ и аппарат для его приготовления (Phosphore granulé et procédé et appareil pour son obtention) [Pierrefitte Kalaa Djerda (Soc. Générale d'Engrais et Produits Chimiques)]. Франц. пат. 1113666, 3.04.56

Расплавленный фосфор из резервуара, снабженного рубашкой для обогрева, вытекает по каплям и проходит через слой холодной жидкости (воды), находящейся в вертикальном трубчатом аппарате, снабженном вверху рубашкой для обогрева, а ниже — рубашкой для охлаждения жидкости. Падающие капли P затвердевают в гранулы, которые собираются в резервуаре в нижней части аппарата. Приведена схема.
Е. Бруцкус

22026 П. Способ извлечения хлора [из газовых смесей]. Хукер, Миллер (Method for chlorine recovery. Hooker Thomas, Miller Robert H.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2750002, 12.06.56

Смесь Cl_2 с менее растворимыми в воде газами (в частности, продувочные газы с установки для сжижения Cl_2, содержащие CO_2 и другие неконденсирующиеся газы) пропускают через абсорбер с насадкой, орошаемой водой с т-рой $10 \div 100°$ (12—30°). При этом поддерживают парц. давление $CO_2 < 1{,}5$ *ата* (при большом содержании CO_2 смесь газов можно разбавить, напр., воздухом). Cl_2 поглощается водой при общем давл. 0,7—10 *ати*. Р-р Cl_2 из абсорбера подается в десорбер, где при снижении давления почти до атмосферного Cl_2 выделяется. Р-р после десорбции возвращается в цикл. Особенно целесообразно проводить десорбцию в смесительном холодильнике для горячего Cl_2-газа из электролизеров, поступающего затем в установку для осушки и снижения. После десорбции остаток Cl_2 выдувают из воды. паром. Приведена схема процесса.
Г. Рабинович

22027 П. Получение хлористого водорода. Нафзигер (Production on HCl. Nafziger George A.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2765049, 2.10.56

Горячий, почти кипящий, не содержащий твердых в-в конц. водн. р-р гигроскопичной соли, напр. 30—60%-ный (45—55%-ный) р-р $CaCl_2$ с т-рой 120—140°, подают в верх колонны с насадкой. В середину колонны подают водн. 20—45%-ный р-р HCl, поддерживая здесь самую низкую в колонке т-ру (90—105°). В низ колонны подают пар и отсюда же отводят р-р $CaCl_2$ с более низкой конц-ией и т-рой (на 10—20°), чем при подаче. Р-р $CaCl_2$ концентрируют и возвращают в цикл. HCl (газ), выходящий из верха колонны охлаждают до —20, +50°, при этом конденсируется H_2O; конденсат возвращают в колонну вместе с HCl (к-той). Приведена схема.
Г. Рабинович

22028 П. Способ получения двуокиси хлора. Пехукас.— Пехукас, Карлсон (Method of making chlorine dioxide. Pechukas Alphonse.— Pechukas Alphonse, Carlson Gordon Andrew) [Columbia-Southern Chemical Corp.] Пат. США 2765214 и 2765215, 2.10.56

Р-р, приготовленный при т-ре $<40°$, содержащий хлорат щел. металла, напр. Na и $Cr_2(SO_4)_3$, взятый с избытком 20—120% (50—100%) по сравнению со стехиометрич. соотношением 1 моль $Cr_2(SO_4)_3$ на 3 моля хлората, а также к-ту, напр. H_2SO_4 (2—4 *моль/л*), подают в верх колонны (с насадкой или с барботажными тарелками). Снизу в колонну подают инертный газ, напр. водяной пар, в кол-ве, необходимом для нагревания р-ра до т-ры $>40°$ (80—100°), разбавления образующейся ClO_2 до взрывобезопасного содержания [$\geqslant 5$ ($\geqslant 9$) объемов разбавителя на 1 объем ClO_2] и удаления ClO_2 из колонны (сверху). Смесь ClO_2 с водяным паром поступает снизу в конденсатор-скруббер, орошаемый водой; р-р ClO_2 отводится в сборник. Для предупреждения образования вакуума в конденсатор подают воздух. Выходящий из колонны р-р обрабатывают SO_2 (или другим восстановителем) для регенерации Cr. При наличии хлората р-р предварительно охлаждают до т-ры $<40°$ для предупреждения выделения ClO_2. Регенерированный р-р возвращают в цикл. Приведена схема. По второму варианту при полном восстановлении хлората р-р можно регенерировать без охлаждения.
Г. Рабинович

22029 П. Получение двуокиси хлора. Дей, Фенн (Chlorine dioxide production. Day George A., Fenn Edward F.) [Brown Co.]. Пат. США 2736636, 28.02.56

ClO_2 чистотой $>89\%$ получают р-цией хлората Na, K, Ca или Mg в водн. р-ре с твердым или жидким (с низким давлением паров) органич. восстановителем, напр. крахмалом (предпочтительно гидролизованным нагреванием с H_2SO_4), мелассой, небеленой крафт-целлюлозой, черным щелоком произ-ва крафт-целлюлозы и т. п., взятым с избытком $>60\%$ ($\sim 215\%$)

против стехиометрич., в присутствии 1—3 молей H_2SO_4 на 1 моль хлората при конц-ии к-ты 3—14 н. (начальной ~ 9 н. в присутствии катализатора ~ 6 н.). Р-ция ускоряется катализаторами, напр. V_2O_5, Co_2O_3, $UO_2(CH_3COO)_2$, сульфат V или Cr, H_2WO_4. Выход $ClO_2 > 80\%$. Приведены результаты испытаний различных восстановителей и катализаторов. Г. Рабинович

22030 П. **Способ термического разложения нитратов металлов.** Носсен (Process for the thermal decomposition of metal nitrates. Nossen Ernest Samuel) Пат. США 2737445, 6.03.56

Нитраты металлов нагревают до т-ры выше т-ры разложения. Для предупреждения разложения выделяющейся N_2O_5 (на N_2O_4, диссоциирующую на NO_2 и O_2) процесс проводят в присутствии большого избытка O_2 (воздуха) или инертного газа и водяного пара, взятого в кол-ве, достаточном для образования HNO_3. Последнюю быстро удаляют из зоны р-ции (предпочтителен вращающийся барабан) и конденсируют. Можно применять водн. р-ры нитратов (лучше в виде тонкой пленки) и проводить разложение так, чтобы в парах находилось необходимое кол-во воды; это достигается непрерывным добавлением свежего р-ра. Если металл образует 2 окисла (напр., NiO и Ni_2O_3), то высший окисел получается при разложении нитрата в присутствии O_2, а низший — в атмосфере инертного газа или водяного пара. Нитраты Ag, Au и Pt разлагаются с выделением металла. В примерах указаны условия разложения нитратов Al, Fe, Zn, Co, Ni, Cr, Mn, Bi, Pb, Hg и Cd. Г. Рабинович

22031 П. **Производство мела [для писания].** Кадзи (白墨製造方法·可児重一). Японск. пат. 4164, 18.06.55

3 *г* карбоксиметилцеллюлозы растворяют, тщательно перемешивая, в 230 *см*³ воды. Добавляют к р-ру 1 *г* полиэтиленгликоля и, если полиэтиленгликоль растворится не полностью и р-р будет мутным, то его фильтруют и получают р-р (I). 3 *г* соевого масла смешивают с 5 *г* кальцинированной соды, растворенной в 100 *см*³ воды, подогревают до 60°, в результате чего происходит слабое омыление масла (не следует допускать сильного омыления). К этому омыленному р-ру добавляют 1 *г* стеарата Al, подогревают до 50° и получают взвесь (II). К полученному р-ру I постепенно добавляют омыленный р-р соевого масла с добавкой стеарата Al II и все это тщательно перемешивают с получением продукта (III). К 987 *г* $CaCO_3$ понемногу добавляют взвесь III. Все это тщательно перемешивают при помощи шаровой мельницы или мешалки, делают замес и получают тесто, которое формуют под давлением в виде ученич. мелков необходимой длины, последние просушивают сначала на воздухе, а затем обычным путем. Если необходимо получить цветные мелки, то в процессе их изготовления добавляют красители необходимого цвета. Особенностью этих мелков является то, что ими можно писать на любом материале и в том числе на японской бумаге. В. Зломанов

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

22032. **Непосредственное применение азотных удобрений.** Адамс, Шолл (Nitrogen fertilizer materials for direct application. Adams J. Richard, Scholl Walter), Commerc. Fertilizer, 1957, **94**, № 1, 27, 30, 32—34, 36 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 58002.

22033. **Непосредственное применение аммиака в качестве удобрения продолжает возрастать.** Адамс (Direct application NH_3 continues rise. Adams J. Richard), Agric. Ammonia News, 1957, **7**, № 5, 13, 42 (англ.)

Приведены данные о потреблении NH_3 непосредственно в качестве удобрения в США в период 1947—1956 гг., которое в 1956 г. достигло 312 000 *т*; это составляет ~ 30% всего потребления N-удобрений. Г. Рабинович

22034 П. **Усовершенствования производства фосфорных удобрений** (Perfectionnements à la fabrication des engrais phosphatés) [Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1124508, 12.10.56

Природный фосфат (ПФ) разлагают при т-ре ~ 50° минер. к-той, Са-соль которой растворима в воде (напр., HCl (к-та), HNO_3), конц-ией 4—5 *г-моль/л* при перемешивании, достаточном для поддерживания ПФ в виде суспензии, но недостаточном для диспергирования глины. Затем в течение 0,5—1 часа при т-ре ~ 50° и интенсивном перемешивании добавляют $CaCO_3$ до pH 3,5, причем осаждается $CaHPO_4$, который легко фильтруется. К $CaHPO_4$ добавляют Mg-соль, напр. $MgSO_4$, в кол-ве 1% Mg (считая на P_2O_5) для предотвращения ретроградации P_2O_5. После сушки продукт содержит 33% P_2O_5, из них 95% в цитратнорастворимой форме. Часть маточного р-ра можно использовать для разбавления поступающей конц. к-ты, а остальную — выпарить для получения Са-соли этой к-ты. Е. Бруцкус

22035 П. **Способ получения фосфорных удобрений, содержащих органические вещества.** Репперт (Verfahren zur Herstellung von Phosphatdüngemitteln mit einem Gehalt an organischer Substanz. Reppert Rüdiger Lothar von) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 960464, 21.03.57

Дополнение к пат. ФРГ 940707 (РЖХим, 1957, 31307). Обезвоженный активный ил и торф и (или) компостированные или некомпостированные городские отбросы, не содержащие крупных частиц, смешивают с обычными удобрениями и (или) микроудобрениями и (или) пестицидами. Смесь разлагают H_2SO_4 и (или) H_3PO_4 и (или) HNO_3, полученную пульпу аммонизируют, и еще теплую массу смешивают с сульфитным щелоком (предпочтительнее содержащим NH_4HSO_3), а затем гранулируют в тарельчатом или барабанном грануляторе. Е. Бруцкус

22036 П. **Способ получения цитратнорастворимого удобрения, содержащего дикальцийфосфат.** Фольмер, Фрёлих (Verfahren zur Herstellung eines ammoncitratlösliches Dicalciumphosphat enthaltenden Düngemittels. Vollmer Wilhelm, Fröhlich Fritz) [Gewerkschaft Victor]. Пат. ФРГ 959100, 28.02.57

Природный фосфат разлагают HNO_3 и перед нейтр-цией добавляют к р-ру (для предотвращения ретроградации P_2O_5) 0,4—0,5 вес.% алифатич. соединения с 2 или более СООН-группами и 1 или более ОН-группами, напр. винной, лимонной или яблочной к-ты, или ароматич. соединения с 2 СООН-группами или по 1 СООН- и ОН-группе, напр. салициловой к-ты. Можно также добавлять вышеуказанные в-ва в кол-ве 0,3 вес.% после предварительной нейтр-ции до pH 3,2. Затем для получения сложного удобрения р-р нейтрализуют NH_3 до pH 6,8—7,0, пропускают NH_3 и CO_2 для конверсии $Ca(NO_3)_2$ в $CaCO_3$ и т. д. Для получения $CaHPO_4$ р-р нейтрализуют NH_3 до pH 7—7,5, отфильтровывают $CaHPO_4$ (содержащий нерастворимые примеси) и промывают его 2%-ным р-ром лимонной или винной к-ты (для предупреждения ретроградации P_2O_5 при сушке); эта операция необходима, так как добавленная ранее к-та переходит большей частью в маточный р-р. Е. Бруцкус

22037 П. **Усовершенствования производства сложных удобрений** (Perfectionnements à la fabrication des engrais complexes) [Potasse et Engrais Chimiques]. Франц. пат. 1124524, 12.10.56

Природный фосфат разлагают HNO_3, р-р нейтрализуют NH_3 и отделяют $Ca(NO_3)_2$. Часть полученной пульпы высушивают, измельчают в порошок и добавляют к остальной части пульпы в таком кол-ве, чтобы получилась масса с влажностью, необходимой для гранулирования. Сушку целесообразно проводить в распылительной сушилке горячим воздухом; в этом случае измельчение не нужно. Пример: 335 *кг* марокканского фосфорита (33,4% P_2O_5) разлагали 628 *кг* 50%-ной HNO_3. К р-ру добавили 36 *кг* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 40 *кг* NH_3 и 202 *кг* KCl (60% K_2O), а затем одновременно 40 *кг* NH_3 и 60 *кг* CO_2. 1050 *кг* полученной пульпы высушили, а затем гранулировали вместе с остальной пульпой. После окончательной сушки получили удобрение 13-11-12, содержащее 98% P_2O_5 в цитратнорастворимой форме. Е. Бруцкус

22038 П. **Способ получения безбалластных микроудобрений. Йост** (Verfahren zur Herstellung von ballastfreien Spurenelement-Düngemitteln aus Metallabfällen, insbesondere aus Metallschrott. **Jost Walter**). Пат. ФРГ, 961628, 11.04.57

Отходы металлов (лом и т. п.) смешивают в соотношении, соответствующем составу получаемых микроудобрений, плавят смесь в ванне, добавляют в ванну в случае необходимости недостающие микроэлементы, удаляют балластные в-ва (шлаки) и перерабатывают оставшийся плав известными способами (распыление, гранулирование и т. п.) в порошок или мелкие гранулы, которые смешивают с обычными удобрениями в желательном соотношении. Е. Бруцкус

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

22039. **Пути повышения производительности катализаторных фабрик. Санамова С. С., Зельцер Я. И.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 7, 12—15

Рассмотрены мероприятия по увеличению произ-ва алюмосиликатного катализатора на катализаторной фабрике Ново-Грозненского нефтеперерабатывающего з-да в связи с развитием каталитич. крекинга нефти согласно плану VI пятилетки. И. Руденская

22040. **Сравнительная оценка дегидратирующих свойств глин и опок Саратовской области. Котелков Н. З., Забугина Е. А.**, Тр. Саратовск. с.-х. ин-та, 1957, 10, 373—377

Рядом опытов установлено, что некоторые природные алюмосиликаты, такие, как каолинит, монтмориллонит, разложенные туфы и др., могут применяться в качестве сорбентов и катализаторов как без активации, так и с предварительной активацией их к-тами. Особенно хорошими дегидратирующими свойствами (при дегидратации изопропилового спирта) обладают отбеливающие земли. Исследование вели проточным методом. Спирт подавали со скоростью 0,05 *мл/мин*. При 400° при применении глины и гумбрина степень дегидратации изопропилового спирта равна 67,57—83,76%, а при опоках 78,14—98,04%; зикеевская опока при 350° давала степень дегидратации спирта 99,84%. Библ. 12 назв. Н. Ширяева

22041 П. **Метод приготовления железных катализаторов для гидрирования окиси углерода при больших нагрузках по газу. Гросс, Роттиг, Ройен, Шенк; Роттиг; Роттиг** (Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren, die fur die insbesondere unter hoher Gasbelastung durchgeführte katalytische Kohlenoxydhydrierung geeignet sind. **Gross Hans-Werner, Rottig Walter, Roven Paul, Schenk Karl; Rottig Walter; Rottig Walter**) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 919288, 18.10.54; 923128, 3.02.55; 925346, 21.03.55

Метод приготовления Fe-катализатора на носителе или без него, с активирующими добавками (Cu и др.), состоит в том, что горячий р-р нитратов металлов осаждают р-ром соды при pH 6,8—7,2. Осадок промывают водой до содержания щелочи 0,5 *г* (в пересчете на K_2O) на 100 *г* Fe, размешивают сначала с малым, а затем с большим кол-вом воды и в полученную суспензию добавляют жидкое стекло в кол-ве 20—25 *г* SiO_2 на 100 *г* Fe, после чего обрабатывают таким же кол-вом HNO_3, чтобы после фильтрования отношение $K_2O : SiO_2$ составляло от 1 : 4 до 1 : 5; массу сушат, формуют и восстанавливают при скоростях порядка 1—2 *м/сек* $N_2 + H_2$ — смесью при 200—350° (250—300°) до восстановления Fe на 30—50%. Обработку азотной к-той можно исключить путем ввода части SiO_2 в виде активированного силикагеля (АС) или других в-в, содержащих SiO_2, причем АС должен содержать $Al_2O_3 <$ $< 10\%$, и $CaO < 10\%$. Пример. 1000 *л* горячего р-ра, содержащего в 1 *л* 40 *г* Fe в виде $Fe(NO_3)_3$ и 2 *г* Cu в виде $Cu(NO_3)_2$ смешивают с 1050 *л* горячего р-ра Na_2CO_3 с конц-ией 100 *г/л*. Смесь размешивают и подогревают до прекращения выделения CO_2; pH после осаждения ~ 7,0. Осадок фильтруют, промывают 30 мин. горячей водой под давл. 3 *кг/см²*. Промытый осадок в кол-ве 100 *кг* размешивают с 30 *л*, а затем с 350 *л* воды и прибавляют 17 *кг* жидкого калиевого стекла, содержащего 8,1% K_2O и 20,5% SiO_2. Смесь разлагают, добавляя при сильном размешивании на каждые 100 *кг* влажной массы 2,1 *л* (считая на 48%-ную) разбавленной HNO_3 и осадок отфильтровывают. Он содержит 4,6 *г* K_2O и 23 *г* SiO_2 на 100 *г* Fe; его формуют в таблетки диам. 2—4 и высотой 3—6 *мм*. Восстановление ведут смесью $N_2 + H_2$ в течение 60 мин. при скорости 1,5 *м/сек*. Готовый катализатор содержит 42% восстановленного Fe. А. Мосин

22042 П. **Производство активированного березового угля. Хорнути, Сакаи** (白樺を原料とする活性炭の製造法. 堀内昌一, 酒井健次). Японск. пат. 4268, 15.07.54

На горящий слой топлива толщиной 8—10 *см* загружают березовые чурки, открывают сопла и в печь подают воздух. Березовые чурки начинают быстро обугливаться и выделять горючие газы. Регулируя поступление воздуха, добиваются того, чтобы газы горели только на поверхности чурок и таким образом происходила постепенная карбонизация чурок. Когда карбонизация первого слоя березовых чурок почти заканчивается, их перемешивают, чтобы сделать пламя равномерным, затем загружают второй слой чурок и весь процесс повторяют вновь. Так загружают до 5 слоев чурок. Когда закончится карбонизация последнего слоя, прекращают доступ воздуха и охлаждают печь. Процесс карбонизации продолжается 10÷12 час., охлаждение 6÷8 час. Выход готовой продукции 10—12% (от загрузки). Для повышения активности полученного угля его подвергают вторичной активации обычным путем. В. Зломанов

См. также: Методы приготовления катализаторов для гидрирования метилового эфира 22295. Приготовление Pt- и Pd-катализаторов для риформинга лигроина 22778

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

22043. **Сообщение комитета по хлорощелочным производствам при отделении промышленной электрохимии за 1956 г. Кол, Мак-Маллин** (Report of the Chlor-Alkali Committee of the Industrial Electrolytic Division for the year 1956. Cole Jeff C., MacMullin R. B.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 9, 587—588 (англ.)

В 1956 г. выработка основных продуктов хлорной пром-сти в США составила: хлора 3,78 млн. *т*, NaOH 4,21 млн. *т*, в том числе ~ 89% электролитич. каустика, KOH 92 тыс. *т*, $NaClO_3$ 55 тыс. *т*. За этот год возросло потребление хлора в произ-ве $TiCl_4$, пластиков, р-рителей, ядохимикатов, текстиля. Потребление каустика выросло в металлургич., бумажной, текстильной, хим., нефтяной пром-сти. В алюминиевой пром-сти усилилась тенденция к замене кальцинированной соды каустиком. Приведена таблица, показывающая потребление хлора и каустика некоторыми произ-вами.

В. Ельцов

22044. **Регенерация катионитов электролитическим методом. Запан, Врэбиеску, Сассу, Хершкович** (Regenerarea cationiţilor prin electroliză. Zapan M., Vrăbiescu Elvira, Sassu Ruxandra, Herşcovici I.), Rev. chim., 1957, 8, № 8, 524—528 (рум.: рез. русск., франц., нем., англ.)

Регенерация сульфоугля производилась в лабор. условиях в электролизере, состоящем из вертикальной стеклянной трубки диам. 14—16 *мм*, наполненной 10 *г* катионита. В нижней части трубки помещался Al-электрод, присоединенный к отрицательному полюсу источника постоянного тока. Положительный полюс присоединялся к Al-пластинке, расположенной над массой катионита. Регенерация осуществлялась с помощью 1,5%-ного р-ра H_2SO_4 или 10%-ного р-ра NaCl, которые помещались в воронке, вставленной в верхнюю часть электролизера. Опыты показали, что при регенерации H_2SO_4 и одновременном пропускании тока в течение 60—90 мин. напряжением 8 *в* ионообменная способность увеличивается до 15% по сравнению с ионообменной способностью сульфоугля, регенерируемого H_2SO_4 без пропускания тока. В случае применения р-ра NaCl необходимое напряжение равно 8—12 *в*. Простота предлагаемого метода делает возможным его применение в пром-сти.

Я. Матлис

22045. **Аппаратура, применяемая при отделке металлов. Водяной сепаратор в приборе для обезжиривания в паровой фазе. Рандалл** (Finishing pointers. The water separator in vapor degreasing. Randall Max), Metal Finish., 1957, 55, № 5, 60, 64 (англ.)

Рассматриваются способы поступления влаги в аппарат для обезжиривания деталей в парах трихлорэтилена. Принцип действия водяного сепаратора, препятствующего накоплению влаги в аппарате, основан на том, что конденсат, накопляющийся в сепараторе, образует 2 несмешивающихся слоя: верхний — H_2O и нижний — трихлорэтилен. При помощи спец. устройства H_2O выводится из сепаратора.

И. Ерусалимчик

22046. **Полирование деталей в барабанах. Колер** (Barrel finishing. Kohler Arthur S.), Metal Finish., 1957, 55, № 8, 58—64 (англ.)

При выборе процесса полирования в барабанах необходимо учитывать форму деталей и размеры, состояние поверхности, оттенок, блеск и т. д. Применявшиеся прежде при полировании масло и жидкое стекло в настоящее время заменяют более дешевыми материалами. Для полирования в барабанах применяют воду, мыло, щелочь и к-ту в разных пропорциях в сочетании с различного рода абразивами, в том числе мраморной крошкой. Обычная скорость вращения барабана для деталей небольшого размера составляет 40—45 об/мин. Скорость вращения барабанов для полирования больших деталей составляет 10—20 об/мин. Действие центробежной силы имеет место при вращении барабанов со скоростью > 100 об/мин и выражается в перемещении деталей вокруг барабана без скольжения. Рассмотрены различные схемы расположения деталей при вращении барабанов; приведены основные классификации и определения для разных видов обработки деталей, включая обдирку, голтовку, шлифование, полирование, глянцовку и хонинг; рассмотрены конструкции и приведена классификация барабанов, деталей и материалов. В настоящее время изготовляют горизонтальные барабаны большой и малой емкости, 200—900 *мм* в диаметре и 200—1500 *мм* в длину. Существуют виды барабанов с наклонной осью, погружные герметизированные, барабаны «тройного» действия и бутылеобразные.

Н. Короленко

22047. **Механизм электрополировки углеродистой и нержавеющей стали. 3. Изменение состава электролита при электрополировке переменным током. Ниномия, Сасаки** (炭素鋼および不銹鋼の電解研磨機構に關する研究. 第3報. 交流電解の場合の電解液の組成變化. 二宮清, 佐々木熊三), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 550—551 (японск.)

Изменение состава электролита изучалось при электрополировке углеродистой и хромированной стали в водн. р-рах H_3PO_4 и H_2SO_4 переменным током. В качестве катодов были взяты Pb-пластины. После окончания электролиза электролит фильтровали с целью удаления $PbSO_4$ и определяли кол-ва Fe и Cr, растворившихся в электролите. Установлено, что при полировке углеродистой (0,15% C) и хромированной сталей в водн. р-ре H_3PO_4 при небольшой *D* в анодный период тока на стальной пластинке образуется окисная пленка и металл находится в пассивном состоянии, в катодный же период тока происходит восстановление, железо и хром переходят в электролит в виде Fe^{2+} и Cr^{3+} и образования блестящей поверхности на металле не наблюдается. При сравнительно высокой *D* в анодный период на поверхности металла хотя и образуется окисная пленка, но металл, проходя сквозь поры окисной пленки, растворяется в электролите в виде ионов с высокой валентностью, и по мере увеличения времени электролиза эта окисная пленка разрушается, растворяясь в электролите, или же растворяется в результате р-ции восстановления в катодный период тока. При электрополировке в H_3PO_4 при сравнительно высокой *D* можно получить стальные пластины с ровной блестящей поверхностью. H_2SO_4 значительно сильнее H_3PO_4, поэтому при перемене направления тока происходит травление поверхности стальных пластин и сглаживания поверхности не происходит. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 55012.

З. Завьялов

22048. **Электролитическое полирование как способ точной обработки. Хубер** (Elektrolytisches Polieren als Feinbearbeitung. Huber W.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 32, 25—26 (нем.)

Обзор.

П. Щиголев

22049. **Образование окисных пленок при анодировании кремния. Шмидт, Мичел** (Anodic formation of oxide films on silicon. Schmidt P. F., Michel W.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 4, 230—236 (англ.)

Плотные окисные пленки образуются при анодировании монокристаллич. Si как *p*, так и *n* типа. Если

в качестве электролита применяют конц. HNO_3 или H_3PO_4, то полученные пленки имеют пробивное напряжение < 200 *в*. В р-ре KNO_3 (I) в N-метилацетамиде (II) можно получить анодную пленку с пробивным напряжением 560 *в*. Электрич. поле в процессе анодирования достигает $2{,}6 \cdot 10^7$ *в/см*. Наибольшее пробивное напряжение имеет анодная пленка, полученная в 0,04 н. р-ре I во II при комнатной т-ре и $D_a = 0{,}7$ *а/см²*. Перед анодной обработкой Si *p* и *n* типа протравливался в смеси $HNO_3 + HF$ (2 : 1) и высушивался на воздухе. Толщина пленки определялась весовыми, оптич. методами и измерениями емкости. Авторы отмечают, что процессы анодирования Si *p* и *n* типа несколько различаются, причем свет оказывает заметное влияние на образование пленки на Si *n* типа.

Е. Ерусалимчик

22050. **Плотность и пористость анодных покрытий на алюминии. Мейсон** (Density and porosity of anodic coatings on aluminum. Mason Ralph B.), Metal Finish., 1957, **55**, № 8, 55—57, 67 (англ.)

Разработан точный метод определения плотности (Пл) (уд. веса) и пористости (Пр) анодных окисных пленок на Al, основанный на применении закона Архимеда. Пл и Пр ненаполненных анодных пленок определяются по данным взвешивания анодированного образца на чувствительных аналитич. весах сначала на воздухе, а затем в толуоле. Исходя из потери веса образца в толуоле рассчитывается истинный (фактический) объем окисной пленки. Разница между объемами ненаполненной и наполненной пленок соответствует объему пор. Зная вес и фактич. объем пленки, можно определить ее Пл. Окисные пленки, полученные анодированием Al в 15%-ном р-ре H_2SO_4 при стандартном режиме (т-ра 21,1°; $D_a = 1{,}3$ *а/дм²*, время 30 мин.), имеют Пл 2,96 и Пр 15,8 об.%.; Пл наполненных пленок равна 2,65. Увеличение продолжительности анодирования незначительно влияет на Пл и Пр пленок. С повышением т-ра Пл несколько уменьшается, а Пр значительно возрастает, напр., при т-ре 10° Пр равна 10,8 об.%, а при 32,2° 29,2 об.%. Подобная закономерность наблюдается и при повышении конц-ии H_2SO_4. Изучено также влияние чистоты Al на указанные характеристики анодных пленок. Определены Пл и Пр анодных пленок, полученных в других электролитах ($H_2C_2O_4$, H_2CrO_4, $NaHSO_4$). В $H_2C_2O_4$ получаются менее пористые пленки (11—12 об.%), а в H_2CrO_4 и р-ре $NaHSO_4$ — наиболее пористые (20—21 об.%). В. Щ.

22051. **Некоторые замечания о тонкой серебреной проволоке. Вогринц** (Einiges über versilberte Feindrähte. Wogrinz A.), Maschinenwelt und Elektrotechnik, 1957, **12**, № 17-18, 276—277 (нем.)

Описан расчет скорости прохождения подлежащей серебрению проволоки через ванну, глубины погружения и силы тока.

З. Соловьева

22052. **Задача изучения производства электролитической меди на опытном заводе.**—(Electrolytic copper production is goal of Bagdad Pilot Plant study.—), Mining World, 1957, **19**, № 9, 50—53 (англ.)

Рассматриваются некоторые проблемы (технологич. и экономич.) заводского произ-ва электрорафинированной Cu.

З. Соловьева

22053. **Электролитическое получение медного порошка. Кэлушару** (Preparare electrolitică a pulberii de cupru. Călușaru A.), Rev. chim., 1957, **8**, № 5, 369—375 (рум.)

Приведены результаты лабор. исследований, проведенных с целью выявления оптимальных условий получения порошка Cu высокой степени чистоты. На основе полученных поляризационных кривых и визуальных наблюдений за качеством осадков высказано мнение о том, что при образовании губчатых осадков следует учитывать потенциал, при котором появляется металлич. губка. Порошок Cu возникает при потенциалах, лежащих между —0,430 и —0,450 *в* по отношению к неполяризованному медному электроду. Для р-ра, содержащего 0,02 н. $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4 переход от плотного осадка к рыхлому наблюдается при —0,430 *в*; в р-ре 0,05 н. $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4 — при —0,450 *в*; в р-ре, содержащем 0,2 н. $CuSO_4$ + 1 н. H_2SO_4,— при —0,454 *в*. Эти результаты показывают, что губчатая Cu возникает при потенциалах больших, чем потенциалы, соответствующие началу предельного тока и значительно более низких, чем потенциалы, соответствующие началу разряда водорода. ВТ падает с ростом D_k и растет с конц-ней и т-рой р-ра. Рекомендуется получение порошков Cu из электролита, содержащего (в *г/л*): $CuSO_4$ 15—45, H_2SO_4 150, при D_k = 5—50 *а/дм²* и т-ре 20—40°. При этом ВТ находится в пределах 20—70% в зависимости от условий работы. Уд. поверхность получаемых порошков колеблется между 800—1800 *см²/г*, а об. вес — между 0,67 и 1,1 *г/см³*. Наиболее чистые порошки получаются после 15—20-кратной промывки осадка дистил. водой и сушки смесью спирта и бензола в соотношении 1 : 1. Приводятся микрофотографии получаемых порошков, выявляющие наличие определенного направления роста осадков и полное отсутствие окислов несмотря на то, что снимки были сделаны спустя 2 месяца после получения осадков.

Я. Матлис

22054. **Определение размера частиц электролитических порошков кадмия при помощи седиментометрических весов Фигуровского. Грицан Д. Н., Булгакова А. М.**, Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, **82**, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, **16**, 69—75

Проведен седиментометрич. анализ электролитич. порошков Cd в бензоле с применением весов Фигуровского. Установлено, что величина частиц электролитич. Cd колеблется от 1 до 24 μ, с преобладанием частиц 1—6 μ. Изменение D_k от 7 до 55 *а/дм²* не влияет на степень дисперсности порошков. Из р-ра $Cd(NO_3)_2$ получаются порошки Cd, содержащие больший процент высокодисперсной фракции, чем из р-ра $CdSO_4$.

З. Соловьева

22055. **Некоторые экспериментальные и практические стороны электроосаждения толстых родиевых покрытий. Рид** (Some experimental and practical aspects of heavy rhodium plating. Reid F. H.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 105—140 (англ.)

Изучено влияние состава электролита и условий осаждения на ВТ, качество и внутренние напряжения (ВН) Rh-покрытий в сернокислых (I), фосфатносернокислых (II), фосфатных (III), фторборатных (IV) и сульфаматных электролитах (V). В I (50 *г/л* Rh и 20 *мл/л* H_2SO_4) при комнатной т-ре растрескивание осадков незначительно, но увеличивается при повышении т-ры до 70°. $ВТ_k$ при D_k = 3 *а/дм²* ~75%. С увеличением D_k ВТ уменьшается и осадки из гладких становятся более грубыми. При комнатной т-ре уменьшение конц-ии Rh с 50 до 20 *г/л* вызывает уменьшение ВТ с 75 до 30%, а при 70° — не влияет. ВН осадков довольно высокие и мало меняются с изменением конц-ии H_2SO_4 и D_k. Увеличение конц-ии H_2SO_4 уменьшает ВТ при комнатной т-ре, но уменьшает растрескивание осадков. В II (Rh в виде фосфата 20 *г/л* и H_2SO_4 150 *г/л*) ВТ при комнатной т-ре низкий и увеличивается до 70% при т-ре 70°. При повышении т-ры уменьшается растрескивание осадков и блеск их. Твердость Rh-осадков ниже, чем в I, а ВН — выше. ВН уменьшаются с увеличением к-ты в электролите и с уменьшением конц-ии Rh. Повышение т-ры сильно уменьшает ВН. Rh-осадки из III такие же, как в I,

но более склонны к растрескиванию. ВТ при комнатной т-ре малы, но увеличиваются при повышении т-ры и конц-ии Rh. В IV осадки такие же, как в I и III. ВТ при комнатной т-ре аналогичны I, но падают при повышении т-ры, особенно для конц. р-ров. V отличаются тем, что даже при высокой конц-ии Rh вид осадков и их растрескивание мало меняется с т-рой и постоянством цвета р-ра. ВТ низкий при комнатной т-ре, но увеличивается при повышении ее. Сравниваются изученные электролиты и высказывается мнение о преимуществе I при осаждении толстых Rh-покрытий вследствие больших ВТ, относительно меньших ВН и большей твердости осадков, большей простоты состава электролита (для поддержания). IV труднее готовить и они не дают преимуществ в свойствах осадков. Обсуждаются факторы, влияющие на растрескивание толстых осадков Rh (ВН, природа подкладки, сцепляемость, толщина осадков) и приводятся практич. рекомендации приготовления I и оптимальных условий электролиза для осаждения Rh-покрытий толщиной 2,5—25 μ, а также подготовка поверхности ряда обычно применяемых подкладок. З. Соловьева

22056. Нанесение гальванических покрытий на алюминий. Детнер (Das Galvanisieren von Aluminium. Dettner H. W.), Aluminium (BRD), 1957, **33**, № 10, 665—668 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано нанесение гальванич. покрытий на Al и сплавы Al с высоким содержанием Si, Mn и Cu. В настоящее время на Al вначале наносят слой Cu, Zn, Ni или Fe, а затем — необходимое гальванич. покрытие. Технология подготовки Al перед покрытием состоит в обработке в щел. р-ре или травлении в р-ре, содержащем 100—400 *г/л* соли при 60—90° в течение 20—30 сек. После полировки деталей производят очистку их от пасты или обезжиривание в органич. р-рителях и обезжиривают электролитич. путем в течение 1—2 мин. на катоде; анод — Ni или стальные никелированные пластины; напряжение 7 *в*. Применяют обезжиривание путем кипячения и обработки в р-ре 1 ч. HF (48%-ная) + 3 ч. HCl (конц.) Покрытие Ni и другими металлами осуществляют в зависимости от назначения покрытия толщиной 12—40 μ, а хромирование для декоративных целей до 0,5 μ. Подробно описано оборудование, применяемое для этих целей. Н. Короленко

22057. Химическое никелирование кремния с целью получения омических контактов. Сулливан, Эйглер (Electroless nickel plating for making ohmic contacts to silicon. Sullivan Miles V., Eigler John H.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 4, 226—230 (англ.)

Описано никелирование Si в р-ре состава (в *г/л*): $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 30, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 10, $(NH_3)_2HC_2H_5O_7$ 65, NH_4Cl 50; pH р-ра доводится до 8—10 добавками NH_4OH. Одна часть образцов перед обработкой шлифовалась корундовым порошком и химически травилась в р-ре состава (в %): HNO_3 44, HF 18, H_2O 38. Другая часть образцов обрабатывалась в горячем щел. р-ре. Прочность сцепления осадка с Si характеризовалась силой, необходимой, чтобы оторвать контакт от образца. Наилучшим сцеплением обладают осадки толщиной 1—2 μ. В полученных осадках содержится до 11% P. Авторы подробно исследовали изменение с т-рой контактного сопротивления для *p* и *n* типов. Подобным образом можно никелировать Ge. Г. Ерусалимчик

22058. Некоторые особенности осадков и технологии пористого хромирования. Аробелидзе А. К., Тр. Груз. политехн. ин-та, 1957, № 3 (51), 11—20 (рез. груз.)

Изучено влияние анодной обработки на характер образования пористой структуры Cr в зависимости от исходной структуры Cr-покрытия. Установлено, что анодная обработка Cr-покрытия, состоящего из основного слоя Cr, не имеющего сетки трещин, но достаточно напряженного, и дополнительного более тонкого слоя с сеткой трещин, приводит к появлению в основном слое густой сетки трещин соответственно режиму получения трещин в дополнительном слое Cr. На основании исследования предложен метод получения пористого Cr путем двойного хромирования: 1) нанесение основного слоя при высокой D_k и более выгодных параметрах технологич. процесса и 2) последующее нанесение дополнительного слоя Cr требуемой пористости при соответствующем режиме осаждения в составе электролита. Двуслойное хромирование осуществляется в раздельных ваннах, но можно и в одном электролите. З. Соловьева

22059. Предварительное исследование образования трещин в твердых хромовых электролитических осадках и выделения водорода в процессе осаждения. Бриттен, Смит (A preliminary investigation of the formation of cracks in hard chromium electrodeposits and the evolution of hydrogen during deposition. Brittain C. P., Smith G. C.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 289—300. Discuss., 301—305 (англ.)

Проведено микроскопич. исследование катодной поверхности в процессе электроосаждения Cr из р-ра 50 *г/л* CrO_3 + 0,5 *г/л* H_2SO_4 при т-ре 45° и D_k = = 20 *а/дм²*. Установлено, что выделение пузырьков H_2 с поверхности катода происходит не непрерывно, а периодически через определенные интервалы времени (порядка 3 мин.). После каждого цикла бурного выделения H_2 на поверхности Cr-осадка появляются дополнительные трещины. На основании результатов наблюдения авторы связывают растрескивание Cr-осадка с процессом освобождения H_2 из него. З. Соловьева

22060. Выбор оптимальных соотношений толщин покрытий в двухслойном покрытии никель-хром. Васильева Г. С., Федуркин В. В., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3 (22), 43—50

Исследовались пористость, сцепление и защитная способность Ni-, Cr- и Ni-Cr-покрытий при различном соотношении толщин слоев. Определялось влияние хим. и электрохим. декапирования на эти показатели. Последнее осуществлялось в р-ре состава (в вес. ч.): H_3PO_4 60, H_2SO_4 10, H_2O 30, при т-ре 40° и D_a = 30 *а/дм²*, время обработки 30 сек. Установлено, что после электрохим. декапировки осаждаются более плотные Ni-осадки. Оптимальными сочетаниями слоев в отношении плотности осадков являются Ni 5 μ + Cr 4 μ; Ni 8 μ + Cr 3 μ, Ni 10 μ + Cr 2 μ. Наилучшие результаты по защите медицинского инструмента от коррозии показало покрытие Ni 10 μ + Cr 2 μ. Во всех случаях сцепление осадков с основой было хорошее. В. Е.

22061. Комбинированное хромирование стальных деталей медоборудования. Соломина Е. П., Федуркин В. В., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 3, (22), 51—59

Для некоторых типов деталей медицинского оборудования, работающих при повышенной влажности и одновременно работающих на трение, целесообразно вместо обычного покрытия Ni-Cu-Ni-Cr применять комбинированное двухслойное хромирование. Для хромирования использовался электролит состава (в *г/л*): CrO_3 250, H_2SO_4 3 и Cr^{3+} (в расчете на Cr_2O_3) 2,5. Молочное хромирование осуществлялось при 70°, D_k = = 30 *а/дм²*, блестящее хромирование при 50° и D_k = 50 *а/дм²*. В результате исследований установлено, что оптимальным соотношением толщин в комбинированном осадке является 6 μ слоя молочного хрома и 6 μ слоя блестящего хрома. Осадки комбинированного

хрома легко полируются, не обнаруживая пор, начиная с общей толщины покрытия 12 μ. И. Е.

22062. **Осаждение латуни из пирофосфатной ванны.** Сри, Рама-Чар (Brass plating from the pyrophosphate bath. Sree Vasanta, Rama Char T. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 7, 325—326 (англ.)

Изменением условий осаждения Zn можно получить осадки сплава, содержащего 40—99% Cu на Pt-, Cu- и стальных катодах. Осадки гладкие, мелкокристаллич., хорошо сцепляющиеся, цвет их меняется от красного до желтого в зависимости от состава. Осадки, содержащие < 40% Cu, можно получить на Pt при высокой D_D, но они неравномерны. Содержание Cu в осадке увеличивается с увеличением конц-ии Cu в р-ре, уменьшением D_k, увеличением т-ры (40—80°) и скорости вращения катода. Изменение общей конц-ии металла в р-ре, конц-ии пирофосфата и pH р-ра мало влияет на состав осадков. Испробованные добавки не меняли состава сплава и не увеличивали содержания Cu. Наилучшие осадки были получены с добавкой 1 *г/л* H_2MoO_4 и 10 *г/л* $Na_2C_2O_4$. Катодная поляризация уменьшается с уменьшением D_k, увеличением т-ры и скорости перемешивания, с увеличением конц-ии Cu в р-ре. Рассеивающая способность — удовлетворительная. Аноды из сплава 43% и 70% Cu растворяются беспрепятственно. З. Соловьева

22063. **Электроосаждение сплавов олова из пирофосфатной ванны.** Ваид, Рама-Чар (Electrodeposition of tin alloys from the pyrophosphate bath. Vaid J., Rama Char T. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 7, 324—325 (англ.)

Изучены условия электроосаждения качеств. осадков сплавов Sn с Cu, Zn, Ni и Pb из пирофосфатной ванны, влияние различных факторов на состав сплава и ВТ, катодный потенциал (КП) и структуру осадков. Установлено, что изменением условий электролиза можно получить качеств. осадки сплавов Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Ni и Sn-Pb любого состава. $ВТ_k \approx 100\%$. Содержание более благородного металла в сплаве увеличивается с возрастанием его конц-ии в р-ре, уменьшением D_k, увеличением т-ры и скорости перемешивания. Изменение общей конц-ии металлов и пирофосфата в р-ре мало влияет на состав сплава. В случае сплавов Sn-Cu и Sn-Zn предельная *D* для обоих металлов увеличивается при соосаждении. Влияние *D* сильнее выражено в случае Sn-Cu, в некоторых участках поляризационной кривой происходит внезапное изменение КП и состава сплава. Добавки увеличивают КП и процент менее благородного металла в осадке. КП уменьшается с уменьшением *D*, увеличением т-ры и скорости перемешивания. РС р-ра хорошая. Осадки сплавов более мелкозернисты, чем отдельных металлов. В случае Sn-Cu обнаружено существование фаз α (богатой Cu), γ + η (60—40% Cu) и η + Sn (богатой Sn). В сплаве Sn-Ni не удалось идентифицировать какие-либо фазы, богатые Sn сплавы показывают систему Sn. Сплавы Sn-Zn и Sn-Pb дают твердые р-ры. Изменение КП при осаждении Sn-Cu соответствует осаждению различных фаз. При осаждении Sn-Zn и Sb-Pb аноды из сплавов легко растворяются. При осаждении Sn-Cu применяются нерастворимые аноды, так как сплав растворяется с трудом. Sn-Ni-аноды ведут себя как Sn, поэтому в этом случае применяются нерастворимые аноды. Приведены оптимальные условия электроосаждения сплавов. З. Соловьева

22064. **Электроосаждение сплавов олово-кадмий из цианистого раствора.** Дейвис (The electrodeposition of tin-cadmium alloys from stannate-cyanide solutions. Davies A. E.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 85—99. Discuss., 100—101 (англ.)

Изучено электроосаждение сплава Sn-Cd из цианистого р-ра. Установлено, что гладкие сцепляющиеся осадки Sn-Cd различного состава можно осадить из горячего р-ра, содержащего Na_2SnO_3, $Cd(CN)_2$, NaCN и NaOH. Замена солей Na на K сильно увеличивает ВТ. Состав сплава зависит главным образом от соотношения конц-ий Cd и Sn^{4+}. Чем больше конц-ия Cd, тем больше ВТ. ВТ увеличивается с увеличением конц-ии NaCN и т-ры и уменьшается с увеличением конц-ии NaOH и D_k. Содержание Sn в осадке растет с увеличением конц-ии NaCN и т-ры, уменьшается с увеличением конц-ии NaOH и не зависит от D_k. Аноды, богатые Cd, растворяются с меньшим ВТ, чем богатые Sn. Увеличение конц-ии NaCN, уменьшение конц-ии NaOH и уменьшение D_k увеличивает $ВТ_a$. Осадки, содержащие 25% Sn, получаются с $ВТ_k$ 80% при $D_k = 2$ *а/дм²* и т-ре 65° из р-ра состава (в *г/л*): Sn 30, Cd 5, NaCN 50, NaOH 14. Осадки, содержащие 50% Sn, получаются с ВТ = 60% при конц-ии Cd 2 *г/л* и NaCN 25 *г/л*. З. Соловьева

22065. **Электроосаждение сплавов олово-кадмий из фтористо-силикатных растворов.** Дейвис (The electrodeposition of tin-cadmium alloys from fluoride-fluosilicate solutions. Davies A. E.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 74—84 (англ.)

Изучено влияние состава электролита и условий электролиза на состав и качество осадков при электроосаждении сплава Sn-Cd из р-ра, содержащего $SnSiF_6$, $CdSiF_6$, NH_4F и неионные органич. добавки. Установлено, что можно получать гладкие матовые осадки сплава, содержащего 25—50% Sn, при комнатной т-ре, pH электролита 2,5, $D_k = 2$ *а/дм²*. Состав сплава является функцией D_k и конц-ии Cd и Sn. С увеличением D_k содержание Sn в осадке уменьшается. Ионы фторсиликата играют второстепенную роль и служат главным образом для поддержания достаточно высокой конц-ии Sn и Cd. Успех процесса зависит от наличия ионов F′ и неионных органич. добавок. Конц-ия ионов F′ должна быть достаточна для перевода всех ионов Sn^{2+} в комплекс SnF_4^{2-} и SnF_6^{2-}. Добавление Sn^{2+} в ванну должно сопровождаться добавлением достаточного кол-ва NH_4F (на каждый ион Sn^{2+} — 6 ионов F′). Форма кривой зависимости состава осадка от D_k объясняется на основании влияния органич. добавок на катодный потенциал Sn в электролитах, содержащих F′ и Sn^{2+} З. Соловьева

22066. **Опыт приближенного контроля стоимости гальванических процессов.** Аламеда (A tentative approach to cost control in electroplating. Alameda J. M.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 7, 213—215, 239 (англ.)

22067. **Защитные покрытия для аппаратуры, применяемой в гальваностегии.** Перес (Coatings for protection of electroplating equipment. Perez Michael), Metal Finish., 1957, 55, № 4, 62—64 (англ.)

Описан ряд изоляционных лаков, красок и пластмасс, применяемых для изоляции ванн, бачков и прочего оборудования. Приводятся сведения о методах нанесения защитных покрытий. И. Ерусалимчик

22068. **Применение радиоактивных изотопов для исследования механизма «пассивации» катодов в магниевом электролизере.** Стрелец Х. Л., Мужжавлев К. Д., Цветн. металлы, 1957, № 6, 52—56

Для выяснения причины пассивации катодов в анодный контакт помещался образец Fe^{59} с периодом полураспада 45,5 суток и определялась радиоактивность проб пленок катода и всплывавшего Mg. Установлено, что Fe анодного контакта переходит в электролит и частично осаждается на катоде, что является

20*

причиной его пассивации и снижения ВТ на электролизерах с боковым вводом анодов. Б. Лепинских

22069 П. **Танталовый электролитический конденсатор.** Дженни, Стивенсон (Tantalum electrolytic capacitor. Jenny Alfred L., Stephenson Donald H.) [General Electric Co.]. Пат. США 2749487, 5.06.56

В качестве электролита применяется смесь состава (в %): дистил. H_2O 33—35, этиленгликоль 30—34, KNO_2 33—35. Конденсатор работает в интервале т-р от 85 до —55°. И. Ерусалимчик

22070 П. **Процесс электролитической гидрогенизации.** Уолин (Electrolytic hydrogenation process. Wahlin Hugo B.) [Wisconsin Alumni Research Foundation]. Пат. США 2749293, 5.06.56

Патентуется процесс гидрогенизации органич. в-в, основанный на диффузии водорода в металлы. Полая камера (труба) из Fe, Al, Pd используется в качестве катода. Электролит — H_2SO_4, анод — Pt. Через стенки трубки выделяющийся водород проходит во внутреннюю полость, где помещается ненасыщ. органич. в-во. Скорость диффузии при комнатной т-ре достигает 1,5 *см*³ через 1 *см*² поверхности в 1 мин. При этом давление во внутренней полости может составить 40—45 *кг/см*² и даже достичь нескольких десятков атмосфер. Проведенные эксперименты показали, что Nb, Ni, Ta, Mo обладают слабой трансмиссионной способностью. Приведена схема устройства для гидрогенизации. Н. Короленко

22071 П. **Осаждение золотых сплавов.** Таормина, Маринаро, Пакман (Cold alloy plating. Taormina Silvio C., Marinaro Alfred T., Packman Louis) [Platers Research Corp.]. Пат. США 2754258, 10.07.56

Патентуется электроосаждение сплавов Au, содержащих > 90% Au и 0,005—0,05% Mo, обладающих большей стойкостью к истиранию, чем не содержащие Mo, из электролита состава (в *г/л*): Au 4, $KCN_{своб}$ 15, K_2MoO_4 4 и KOH 7,5. Вместо K_2MoO_4 можно вводить 2 *г/л* MoO_3, 2 *г/л* NaCN и 1,5 *г/л* $Zn(CN)_2$. Электроосаждение Au-сплава, содержащего 90—95% Au и 0,05—5% U, который обладает большей стойкостью к истиранию, чем Au или Au-сплав без U, производится из р-ра состава (в *г/л*): Au 4, K_2CO_3 30, $KCN_{своб}$ 15, $U(NO_3)_4$ 4. З. Соловьева

22072 П. **Электролитический марганец.** Карозелла (Electrolytic manganese. Carosella Michael C.), [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2750338, 12.06.56

Для получения плотных, гладких и не содержащих посторонних включений электролитич. осадков Mn рекомендуется добавлять 2—15 *г/л* H_3BO_3 в католит, содержащий растворимую соль Mn, $(NH_4)_2SO_4$ и некоторое кол-во растворенного SO_2. Пример. Состав католита (в *г/л*): Mn 12; $(NH_4)_2SO_4$ 131; H_3BO_3 4; SO_2 0,5; pH ∼ 8,5; аноды — сплав Pb + 1% Ag; катод — нержавеющая сталь, D_k = 4 *а/дм*². И. Ерусалимчик

22073 П. **Электроосаждение сурьмы.** Эрхардт (Electroplating with antimony. Ehrhardt Robert A.). [Bell Telephone Laboratories, Inc.]. Пат. США 2753299, 3.07.56

Патентуется метод электролит. нанесения Sb на Ge из р-ра состава (в *г/л*): KOH 300, Sb 15—25, (Sb анодно растворяется в электролите). Т-ра электролита 87—95°, D_k = 5,8—11,4 *а/дм*². И. Ерусалимчик

22074 П. **Электроосаждение сурьмы и сплавов сурьмы.** Смарт (Electrodeposition of antimony and antimony alloys. Smart Clarence F.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2750333, 12.06.56

Электролит представляет собой водн. р-р цитрата аммония (двухосновный) в кол-ве 80—200 *г/л*, тартрата Sb-K (10—80 *г/л*) и моно-, ди-, три- или тетра-Na-соль (или другого щел. металла) этилендиаминтетрауксусной к-ты в кол-ве 30—60 *г/л*. Для осаждения сплава Sb к электролиту добавляются растворимые соединения Pb, Cu, Sn, Cd, Fe, Zn и In. Напряжение на ванне 1—4 *в*, *D* = 0,5—5 *а/дм*², т-ра 52°, pH 4—6. З. Соловьева

22075 П. **Способ закрепления стекловидных эмалей** (Procédé pour fixer des émaux vitrifiés) [Poor et Co.]. Франц. пат. 1118553, 7.06.56

При подготовке стали, содержащей 0,02—0,2% C, для безгрунтового эмалирования на поверхность ее наносят слой Se или S (∼ 0,2 *мг/дм*²). Для закрепления этого слоя одновременно или поверх него электролитич. путем наносят тонкий слой металлич. Sb, As или Bi. Состав электролита (в *г*): Sb_2O_3 37, As_2O_3 12, Se 3, смачивающее в-во 0,1. HCl (18° Be) 1 *л*. Изделия погружают в р-р под током. D_k ∼ 1 *а/дм*², длительность электролиза 8—50 сек. После такой подготовки на изделия наносят эмали. М. Серебрякова

22076 П. **Электроосаждение хрома.** Браун, Миллидж (Chromium electrodeposition. Brown Henry, Millage Donald R.), [The Udylite Research Corp.]. Пат. США 2750335, 12.06.56

В электролит ($CrO_3 + H_2SO_4$) для уменьшения образования брызг и тумана добавляется соединение, имеющее ф-лу $CF_3(CF_2)nCH_2N(R_1)(R_2)(R_3)x$, где n = 2—6, R_1, R_2 и R_3 — группы H и CH, причем сумма атомов C в радикалах $R_1 + R_2 + R_3 \leqslant 6$, x — анион. Конц-ия добавки, по крайней мере, 0,05 *г/л*. Пример. Состав электролита (в *г/л*): CrO_3 150—250, SO_4^{2-} 1,5—3, 1,1-дигидроперфторгексиламин 2; т-ра 20—30°, D_k = 10—30 *а/дм*². З. Соловьева

22077 П. **Электроосаждение хрома.** Браун (Chromium plating. Brown Henry) [The Udylite Research Corp.]. Пат. США 2750336, 12.06.56

В электролит ($CrO_3 + H_2SO_4$) для уменьшения образования брызг и тумана вводится добавка соединения, имеющего ф-лу $H(CF_2CF_2)x(CH_2)yZM$, где Z — радикал из группы, состоящей из $—SO_3—$ и $—OSO_3—$, M — катион, x = 2—10, y = 1—3. Эти соединения почти полностью устраняют образование брызг и тумана, устойчивы к электролитич. окислению. Добавка вводится в виде свободной к-ты или соли, содержащей различные ионы (Na, K, Li, NH_4, Ca, Cr^{3+}, Sr, Mg, Fe, Al, Zn, Ni, Co, пиридин и др.). Конц-ия добавки 0,01—10 *г/л*. Пример. Состав электролита (в *г/л*): CrO_3 150—400, SO_4^{2-} 1—6, $H(CF_2 \cdot CF_2)_6 \cdot CH_2SO_3H$ 0,05—3; т-ра 20—80°, D_k = 10—50 *а/дм*². З. Соловьева

22078 П. **Стержень анода.** Уилер (Anode core. Wheeler Roger M.). Пат. США 2749299, 5.06.56

Стержень анода (спираль из железной проволоки) заливается металлом, имеющим более отрицательный потенциал, чем Fe (Al, Mg, Zn или их сплавы), образуя анод с большой поверхностью контакта. Верхняя часть спирали состоит из вплотную примыкающих друг к другу витков, образующих патрон, в котором закрепляется провод. Этот патрон размещается в полости, в виде усеченного конуса, оставленной при отливке анода, которая заполняется пластмассой (гудроном) после припайки провода к виткам патрона, обеспечивая простое и удобное закрепляющее устройство. Шаг витков спирали увеличивается по мере приближения стержня к концу анода, что приводит к уменьшению поверхности контакта и, следовательно, к более медленному растворению нижней части анода, обеспечивая равномерное растворение его по всей длине. А. Рейхштадт

22079 П. **Способ и устройство для непрерывного нанесения гальванического покрытия на серебреную**

поверхность зеркал. **Грей** (Method and apparatus for continuous plating. Gray William R.). [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2753298, 3.07.56

Зеркальные листы в установке перемещаются по горизонтали по гуммированным роликам. Аноды в виде пластин с загнутыми кромками расположены над ними в 2 ряда также горизонтально. В установке имеется 18 рядов роликов, расположенных на расстоянии 63 *мм* один от другого. Электролит подается самотеком из бачка, расположенного над установкой, и стекает в поддон, откуда при помощи насоса перекачивается снова в бачок. Электролит — р-р состава (в вес.%): $CuSO_4$ 10—40, H_2SO_4 1, H_2O — остальное; pH р-ра ~ 2. Возможно использование электролита состава (в вес.%): $CuSO_4$ 50, сегнетова соль 60, триэтаноламин 45, H_2O до 1 *л*, pH 7. Максим. время нанесения покрытия ⩽ 150 сек.; вес Cu-покрытия 0,01 *г/дм²*, D_k = 0,5—15 *а*. Н. Короленко

22080 П. **Подвески для гальванических ванн** (Einhängegestell für galvanische Bäder od. dgl.) [Werner Burmeister]. Пат. ФРГ 956110, 10.01.57

Присоединение крупногабаритных деталей к контактным шинам осуществляется при помощи спец. разъемных втулок и муфт, изолированных при помощи пластмасс. Надежный контакт осуществляется при помощи мягких металлич. прокладок на шинах и пружинных зажимов. Н. Короленко

22081 П. **Приспособления для изготовления деталей методом гальванопластики. Осман** (Electroplating rack. Osman Mitchell G.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2751345, 19.06.56

Способ изготовления плоских дисков или звукозаписывающих матриц состоит в том, что на форму или диск наносят подслой, который покрывает ребра и кромки. Это необходимо для того, чтобы увеличить сцепление подслоя с диском и обеспечить отделение полученной гальванки от него. С этой целью поверхность диска пассивируют или оксидируют. Диски монтируют на подвески и помещают в гальванич. ванны для нанесения подслоя, после чего вынимают из ванн, демонтируют, изолируют и осуществляют экранирование кромок, после чего снова монтируют на подвески и помещают в ванны. Подвесочные приспособления, согласно изобретению, поддерживают покрываемую форму и снабжены двумя экранировочными дисками, что обеспечивает проведение процесса без промежуточного демонтирования подвесок. Н. К.

22082 П. **Метод нанесения титанового покрытия на тугоплавкие изделия. Росс** (Method of forming titanium coating on refractory body. Ross Harry F.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2746888, 22.05.56

Патентуется метод нанесения на тугоплавкие изделия (из железа, стали, никеля, серебра, хрома, стекла и керамики). Ti-покрытия электролитич. путем в расплаве галогенидов Ti^{2+} и какого-либо щел. или щел.-зем. металла. Анод — Ti, катод — Ti, сталь, углерод, никель; т-ра 600—800°, напряжение 2—3 *в*, D_k = 4—25 *а/дм²*; время 20—10 мин. И. Ерусалимчик

См. также: Исследование гальванических элементов с твердыми электролитами 20785. Электроосаждение на металлические усы 20770. Форма связи Se в анодном шламе 20772. Получение Ti электролизом расплавов 20784. Анализ Ni-борфтористоводородного электролита 21204. Анализ р-ров гальванических ванн 21213. Защитные составы для гальванич. ванн 23245. Анодные явления при электролизе формиата Pb 20779. Электросинтез *о*-фенилендиамина 20780. Электрохимическое окисление β-пиколина 20781. Электролиз перхлоратов 20783.

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

22083. **Влияние некоторых добавок на модификационные изменения кварца в интервале температур 1400—1600°. Назаренко М. Ф., Разумова В. Л.**, Огнеупоры, 1957, № 7, 318—324

Проведено микроскопич. исследование влияния добавок $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, CrO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2, H_2WO_4 (в кол-ве 1% в расчете на катион добавки) на превращения кварца. Образцы обжигали при 1400, 1500 и 1600° в течение 24—30 час., выдержка при конечной т-ре 4 часа. Наиболее сильное влияние на полиморфные превращения кварца оказывают добавки Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. В присутствии Fe^{3+}, Mn^{4+}, Ni^{2+}, Co^{2+} стабильной формой при 1600° является преимущественно тридимит, а в эталоне и в присутствии W^{6+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} — кристобалит. При всех т-рах добавка Cr_2O_3 не способствует, а задерживает модификационные превращения кварца. Н. Синельников

22084. **Новый быстрый метод определения величины зерен, особенно каолинов. Мозер, Шмидт** (Eine neue Schnellmethode zur Korngrößenbestimmung, insbesondere von Kaolinen. Moser Heribert, Schmidt Wolfgang), Das Papier, 1957, 11, № 9-10, 189—194 (нем.; рез. англ., франц.)

Методика основана на измерении поглощения света в процессе центрифугирования суспензии частиц каолина (К) радиусом от 1 до 10 μ. Прибор состоит из источника света, центрифуги, фотоэлемента и самопишущего регистратора. Вычисления производят с помощью номограммы, позволяющей сразу находить процентное содержание частиц К различной величины. Исследовано 9 образцов различных каолинов и 15 образцов их смесей. При тщательном приготовлении суспензии (~0,5 *г* каолина в 1 *л*) и составлении градуировочных кривых получают безукоризненную воспроизводимость результатов; случайные ошибки не превышают 2%. В производственной лаборатории серийные анализы могут выполняться (с подготовкой и подсчетом) в 30—50 мин. Методика пригодна для определения распределения величины частиц не только К, но и других в-в. Ю. Вендельштейн

22085. **Метод контроля качества глин и регулирования режима сушки. Зарипов С. З.**, Новости нефт. техн. Нефтепромысл. дело, 1957, № 9, 12—13

22086. **Изменение в морфологии отечественных каолинов и им подобных материалов при обжиге. Юхас** (Hazai kaolinok és kaolin jellegű anyagok morfológiájának változása égetés során. Juhász Zoltán), Építóanyag, 1957, 9, № 4, 194—198 (венг.)

22087. **Дальнейшие результаты химико-геологического и геологического исследования некоторых горных пород чешского мела как сырья для облегченных строительных материалов. Цегак, Земан** (Další výsledky chemicko-geologického a ložiskového výzkumu některých hornin české křídy jako surovin lehčených staviv. Cehák Karel, Zeman Miroslav), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, 32, № 3, 153—172 (чешск.; рез. англ.)

Наиболее выгодными для эксплуатации и добычи строительных материалов облегченного веса являются месторождения спонгилитов, расположенные западнее Праги (Джбан, Передняя Копанина, Репы и др.); содержание в породах SiO_2 54—87%, об. в. ⩽ 2 *г/см³*, п.п.п. ⩽ 10%; запасы такого сырья составляют 40—60 тыс. *м³/га* площади месторождений. С. Глебов

См. также: Анализ силикатов 21201

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, С. В. Клыкова*

22088. **Керамическая промышленность в Австралии.** Вильямсон (Industries dependent on the chemical industry. The ceramic industry in Australia. Williamson W. O.), Proc. Roy Austral. Chem. Inst., 1957, 24, № 8, 422—427 (англ.)

22089. **О глиноземистой шпинели. AlO · Al_2O_3.** Филоненко Н. Е., Лавров И. В., Андреева О. В., Певзнер Р. Л. Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 583—585

При микроскопич. исследовании продуктов восстановления твердым углеродом составных частей высокоглиноземистой шихты (для получения электрокорунда) была обнаружена резорбция корунда с образованием изотропной фазы со светопреломлением 1,77—1,80. Для исследования условий образования и природы этой изотропной фазы были проведены опыты по ее синтезу путем изготовления шихты из специально очищ. высокодисперсного (2—0 μ) γ-глинозема (сумма примесей < 0,2) и нефтяного кокса (зернистостью 50—0 μ), содержавшего ~ 0,5% золы. Шихта состояла из 100 вес. ч. глинозема и 4 вес. ч. нефтяного кокса в соответствии с р-цией $3Al_2O_3 + C = 2Al_3O_4 + CO$. Прессованные брикеты $d = 15$ *мм* и $h = 8$ *мм* подвергались термич. обработке в печи Таммана до т-р 1500, 1600, 1750 и 1800°. Продукты синтеза подвергались микроскопич., хим., рентгенографич. и спектральному анализам. Установлено, что взаимодействием глинозема с твердым углеродом в интервале т-р 1600—1800° синтезирована шпинель состава AlO · Al_2O_3, (т. пл. 1980—1990°), обладающая высокой микротвердостью ($H = 2070$ *кг/мм²*), а также хим. устойчивостью. Г. Масленникова

22090. **Влияние ввода в фарфоровые массы обожженного черепа на результаты их рационального анализа по методу Берделя.** Функ, Чижек (Vliv pálených střepů na rozbor porcelánových hmot racionální metodou podle Berdela. Funk K., Čižek O.), Sklář a keramik, 1957, 7, № 10, 295—296 (чешск.)

При рациональном анализе (РА) фарфоровых масс по методу Берделя (Sklář a keramik, 1952, № 9, 168) в лабораториях фарфоровых з-дов Чехословакии наблюдаются большие отклонения от фактич. состава масс. Причиной неточности результатов РА является ввод в массы утильного и особенно высокообожженного фарфорового черепа. При этом кол-во найденного по РА полевого шпата увеличивается, а кол-во глины и кварца уменьшается. Значительное влияние на результаты РА оказывает также размер зерен молотого черепа. По указанным причинам РА по Берделю нельзя применять для фарфоровых масс, в состав которых входит фарфоровый бой. С. Глебов

22091. **Состав органических примесей в керамическом сырье и различные методы его определения.** Шмид, Штейнер (Zusammensetzung der organischen Substanz, sowie verschiedene Bestimmungsmethoden derselben in keramischen Rohmaterialien. Schmied Walther, Steiner Heinz), Keram. Z., 1957, 9, № 9, 479—482 (нем.)

Углерод присутствует в керамич. сырье в виде органич. соединений и карбонатов. Описываются: методы (М) его колич. определения; косвенные М с тиосульфатом или с дихроматом и дифениламинсульфоновой к-той; адсорбциометрич. М; М элементарного анализа путем сгорания. Сравнение полученных результатов показывает, что наиболее точные результаты дают М элементарного анализа и абсорбциометрич. М. Последний наиболее быстрый и дешевый. А. Говоров

22092. **Упругое расширение глин и шамотных масс при полусухом прессовании.** Огарков А. Ф., Мамыкин П. С., Огнеупоры, 1957, № 9, 398—406

Приводятся результаты определения упругого расширения образцов из глин и шамотных масс. Установлено, что образцы из глин и каолинов обладают наиболее высоким упругим расширением, мало зависящим от природы глинистых материалов и при небольшой их влажности (1—3,4%) изменяющимся в небольших пределах (6—8%). С повышением влажности глины уменьшают расширение, каолины — увеличивают, что объясняется различной связующей способностью этих материалов. Шамотный порошок показывает по сравнению с глинами значительно меньшее расширение (3,5%). Изменение зернового состава шамота в массах с 50%-ным отощением в пределах, имеющих практич. значение, мало влияет на расширение образцов. Зависимость упругого расширения от прессового давления в значительной мере определяется влажностью масс. При умеренной их влажности (6,8—8,2%) с повышением давления от 150 до 400 *кГ/см²* расширение значительно увеличивается. При повышенной влажности масс (9,9—11,2%) при давл. 150 *кГ/см²* расширение масс составляет 3,6—4,2%, при повышении давления до 250 и 400 *кГ/см²* оно снижается до 3,2—3,4%. Указывается, что упругое расширение масс является одним из факторов, вызывающих возникновение перепрессовочных трещин. На возникновение последних могут также оказывать влияние неравномерность пропрессовки и запрессованный воздух. Г. Масленникова

22093. **Проблемы в производстве фарфора.** Розенталь (Problems with porcelain. Rosentahl Ernst), Pottery and Glass, 1957, 35, № 9, 290—292 (англ.)

Отмечается механизация и модернизация германской (ФРГ) фарфоровой пром-сти, позволившая последней снизить себестоимость продукции и выгодно реализовать ее продажу как у себя, так и за границей. Ввиду большого разнообразия вырабатываемых изделий и частых по требованию рынка смен форм изделий и их раскрасок механизация произ-ва фарфоровой посуды пошла в ФРГ главным образом по линии создания непрерывного потока, широкого применения полуавтоматов, конвейерных сушилок, транспортеров и туннельных печей для обжига продукции. Приводятся снимки с отдельных механизированных участков наиболее модернизированной фарфоровой ф-ки Авиллана в Баварии. С. Туманов

22094. **Разжижение фарфоровой массы оптимальным количеством воды.** Гезкий (Ztekucování porcelánové hmoty optimálním množstvím vody. Hezký V.), Sklář a keramik, 1957, 7, № 9, 265—272 (чешск.)

При контроле качества шликера (Ш) фарфоровых з-дов Чехословакии содержание в нем воды часто оказывается равным 32—36% при нормативе по технологич. процессу 30%. Улучшение разжижения добавкой щел. разжижителей (Р) и защитных коллоидов, в частности жидкого стекла, позволяет снизить влажность Ш и облегчить процесс отливки. Проведены опыты подбора комбинированных Р для фарфорового Ш (вес.%): каолина 42,1, кремня 14,6, полевого шпата 34,7, черепа 8,6. При подборе Р определяли вязкость Ш (путем измерения скорости его истечения 100 *мл* в 1 сек.) и скорость набора черепка по гипсовой форме. Используя комбинированные Р, состоящие из соды, гумината аммония и лимонной к-ты, при добавке жидкого стекла, удалось снизить содержание воды в Ш до 25—26%, причем набор черепа на форме происходил быстро, без появления трещин и морщиноватости. Рекомендуется пользоваться комбинирован-

ными Р для Ш, подобранными для каждой шихты в зависимости от ее состава и особенностей. С. Глебов

22095. **Механическая прочность фарфора. Матьясовский-Жолнаи** (Mechanical strength of porcelain. Mattyasovszky-Zsolnay László), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 9, 299—306 (англ.)

Механическая прочность фарфора, в котором стекловидная фаза является главной составной частью, более зависит от величины сжатия стекловидной фазы, нежели от кол-ва и величины образующихся кристаллов муллита. Кварц обладает бо́льшим коэф. расширения, чем стекловидная фаза, и он вызывает в ней сжатое состояние. Большим силам растяжения, возникаемым в кварце, наиболее противостоят его зерна в пределах 15—30 μ. Если применяются более тонкие фракции кварца, то они растворяются при обжиге в стеклофазе, и сжатие стеклофазы не имеет места. Максимум сжатого состояния стеклофазы наступает, когда радиус зерен кварца в три раза больше растворившегося при обжиге его поверхностного слоя. Иллит как флюс растворяет лишь тонкий слой кварца при спекании фарфора и усиливает его действие в создании напряженного состояния. Другим фактором является температурный градиент внутри черепка в процессе обжига, который, вследствие растворения кварца, обусловливает градиентную разницу в коэф. расширения. Если коэф. расширения у поверхности зерна становится ниже, чем в центре, то этим дополнительно увеличивается сжатие стеклофазы. С. Туманов

22096. **Электротехнический фарфор с повышенной механической прочностью на базе циркона. Феррер-Ольмос** (Porcelana electrotécnica de elevada resistencia mecánica a base de circón. Ferrer Olmos L.), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 4, 301—305 (исп.)

Получены термостойкие массы электротехнического фарфора с повышенными механич. характеристиками с обжигом на т-ру 1350°. Исследовано 34 массы, которые можно разделить на 3 группы по содержанию циркона: 1) тальк + > 20% циркона; 2) талька + от 20 до 50% циркона; 3) тальк + < 50% циркона. Добавка 10—15% циркона увеличивает интервал спекания стеатитовых масс, разрешает получать изделия с весьма незначительными изменениями в размерах, что очень важно в производстве изоляторов для высоких напряжений. Механич. прочность фарфора на базе циркона выше классич. фарфора. Термостойкость ниже стеатитовых масс, но выше кардиеритовых. С. Горелкина

22097. **Роль некоторых факторов в оценке диэлектрической прочности изоляторного фарфора. Ширауз, Хит, Смотерс** (Influence of selected factors in evaluating dielectric strength of porcelain. Shearouse Lee A., Heath D. L., Smothers W. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 10, 391—395 (англ.)

На основе сопоставления литературных данных рассмотрена зависимость диэлектрич. прочности (ДП) изоляторного фарфора от: а) формы и геометрич. размеров испытуемых образцов; б) формы электродов и способа их крепления к образцу; в) наличия тонкого слоя полупроводникового материала на поверхности образца, смежной с электродом; г) среды, в которой ведется испытание на пробой и д) качества окончательной обработки поверхности образца. Оценка ДП производилась по данным измерения пробивного напряжения на дисках и трубках изоляторного фарфора, полученных протяжкой, прессованием, литьем, механич. обработкой. Испытания показали, что а) конц-ия электрич. напряжений или так называемый краевой эффект, понижающий измеряемое значение ДП изоляторного фарфора, может быть уменьшен путем замены плоско-параллельных дисков двояковогнутыми образцами; расхождение в величинах измеряемого пробивного напряжения на таких образцах ⩽ 5%; б) в надлежащих условиях сухим прессованием можно получать образцы, обладающие такой же ДП, как и образцы, полученные протяжкой; в) чем лучше отполирована поверхность фарфора, тем выше его ДП; г) величина ДП может быть косвенной характеристикой однородности пластич. массы, получаемой на вакуумной глиномялке; д) искажение заготовок из пластич. массы при ручной обработке вызывает снижение ДП; е) ДП зависит от однородности распределения и одинаковой ориентации твердых частиц в массе образца. А. Борисенко

22098. **Предварительное изучение зубных фарфоров. Ходсон** (A preliminary study of dental porcelains. Hodson Jean), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, **36**, № 8, 313—316 (англ.)

Шихта зубного фарфора состоит из 81% полевого шпата, 14% кремния и 5% каолина. Обжиг зубов производится при т-ре 1200°. Дается описание зубоврачебных керамич. процедур и требований, предъявляемых к качеству материалов. С. Туманов

22099. **Причины и образование пор в полевошпатных стеклах. VII. Изучение микроструктуры фарфоровых черепков. Хамано** (長石質ガラス中に生成する氣泡についての二, 三の知見. 陶磁器素地の微構造に關する研究. 第7報. 浜野 健也), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, 1957, 65, № 735, 44—54 (японск.; рез. англ.)

Изучались причины образования пор в процессе обжига фарфора в калиевых полевошпатных стеклах (КПС), являющихся важнейшей составной частью фарфорового черепка. Поры натриевых полевошпатных стекол (НПС) сравниваются с порами КПС. В результате исследования делаются след. выводы: 1) Вследствие больших потерь при прокаливании полевого шпата (ПШ), большое кол-во пор дают ПШ — стекла; 2) Прокаливание некоторых образцов при 1000° в течение 2 час. не приводит к образованию пор; 3) Кол-во пор в стеклах не зависит от кол-ва воздуха, заключенного между зернами ПШ — образца; 4) Добавление каолинита к ПШ не увеличивает кол-ва пор; 5) Часть газа в КПС удаляется при нагревании таких примесей как глинистые минералы, входящие в состав ПШ. Этот газ может задерживаться даже при плавлении и затем способствовать образованию пор; 6) С повышением т-ры газы расширяются и поры исчезают; 7) Во время выдержки при данной т-ре поры объединяются, их кол-во постепенно уменьшается, а размеры заметно увеличиваются; 8) Поры расширяются или исчезают при плавлении КПШ, уже при 1370° или после выдержки в течение 7 час. при 1300°; 9) НПС содержат больше пор (почти на 50—100%) по сравнению с КПС, причем размеры пор в НПС несколько меньше, чем в КПС. И. Михайлова

22100. **Высокотемпературные керметы. Рихтер** (Mischkeramische Werkstoffe für hohe Temperaturen. Richter Walter), Silikattechnik, 1957, **8**, № 9, 387—389 (нем.; рез. англ., русск.)

Изучены жаростойкость, жаропрочность и термостойкость керметов на основе Al_2O_3 с Fe, Cr и Mo. Al_2O_3 была использована в α-форме. Размер частиц Fe и Cr был соответственно < 0,5 и 40 μ. Размер зерен Mo составлял несколько микрон. Порошки смешивали в футерованной корундом шаровой мельнице и из смесей формовали образцы для исследований. Образцы спекали в атмосфере CO, H_2, инертного газа или в вакууме. Для определения жаростойкости спеченные образцы помещали в закрытую с одного конца трубу из спеченного корунда, непроницаемую для газов даже при 1400°. Трубу, предварительно вакуумированную до давл. 10^{-3} *мм* рт. ст., заполняли необходимым газом (H_2, CO, O_2, воздух). О степени окисления

судили по привесу образцов после 1,2 и 4 час. выдержки при определенной т-ре. Образцы, содержащие 15—17% Fe и имеющие пористость 2—3%, а также образцы, содержащие 10 и 28% Mo и имеющие пористость 0,2%, значительно окислялись выше 800°. Образцы, содержащие 30% Cr и имеющие 6,5% пористости, незначительно окислялись выше 900°, а образцы с таким же содержанием Cr и нулевой пористостью почти совсем не окислялись до 1400°. Предел прочности при изгибе был определен на образцах сечением 4 × 4 *мм* и длиной 40 *мм*. При этом было установлено, что предел прочности повышается с уменьшением пористости. Образцы, содержащие 30% Cr и 70% Al_2O_3 и имеющие незначительную пористость, обладали пределом прочности при изгибе при комнатной т-ре, равным 35 *кг мм*$^{-2}$. С повышением т-ры до 1000° прочность практически не изменяется, а при 1400° составляет 23 *кг мм*$^{-2}$. Предел прочности на изгиб при комнатной т-ре у образцов, содержащих 30% Mo, составляет 40—50 *кг мм*$^{-2}$. Однако незначительная жаростойкость таких образцов не позволила провести исследования при высоких т-рах. Термостойкость образцов определяли путем закалки их в воде с 1200°. После закалки прочность образцов сильно уменьшается, на образцах появляются трещины, которые не исчезают при повторном нагреве до 1200°. После 5-кратного нагревания и охлаждения с температурным градиентом 200° прочность образцов, содержащих Cr, составляет 0,5—0,6 от первоначальной прочности.

В. Кушаковский

22101. **Технические проблемы развития тонкой керамики. Копка** (Technický rozvoj užitkové jemné keramiky. Kopka Gustav), **Sklář a keramik, 1957, 7, № 11**, 333—335 (чешск.)

22102. **Развитие керамической технологии. Грин** (The development of ceramic technology. Green A. T.), Refractories J., 1957, **33**, № 10, 436—444 (англ.)

22103. **Автомат для разбраковки тонких керамических дисков по толщине. Кашин Н. В., Секиро О. И.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 10, 48—50

22104. **Высокочастотный прибор для быстрого определения влажности сырца. Мильшенко Р. С.**, Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 288—290. Дискус., 299—347

Описывается ВЧ-влагомер, используемый на Семилукском з-де для определения влажности сырца, позволяющий сократить продолжительность определения влажности полуфабриката до 30 сек. (вместо 1 часа в сушильном шкафу при 180—200°). Отмечена удовлетворительная точность определения.

Г. Масленникова

22105. **Испытание керамических изделий на морозостойкость. Рёберт** (Die Prüfung keramischer Erzeugnisse auf Frostbeständigkeit. Röbert Siegfried), Silikattechnik, 1957, **8**, № 9, 378—386 (нем.; рез. англ., русск.)

Существующие стандарты по испытанию керамич. изделий на морозостойкость (М) не удовлетворительны. Изучение методики испытания позволяет выявить причины недостатков этих методов и помогает их устранению. Необходимо уточнить наилучший способ отбора проб: отбор средних проб или проб с явно выраженными признаками недостаточной М. Полное насыщение водой испытуемых образцов не соответствует условиям службы. Предлагается выдерживать образцы двое суток, частично погруженными в воду, и двое суток полностью погруженными. Нужно уточнить наиболее подходящую скорость охлаждения образцов до —15°. Определение на глаз повреждений образцов недостаточно. Рассматриваются следующие критерии для определения М: понижение механич. прочности на изгиб, прочности на сдвиг, прочности на разрыв, коэф. водонасыщения, величина расширения образца в момент замерзания воды, изменения скорости прохождения ультразвука, капиллярное всасывание воды. Необходимы дальнейшие серийные испытания для оценки трех первых критерий. Коэф. водонасыщения может служить критерием М лишь в сочетании с другими критериями. Неполное замерзание воды в порах вследствие явлений переохлаждения может влиять на определения коэф. водонасыщения; были сделаны попытки определить степень замораживания калориметрич. методом. Дилатометрич. измерение расширения образца в момент замерзания воды довольно хорошо отражает М, как показывают проведенные опыты на описанном ртутном дилатометре, но имеет также и ряд недостатков. Измерение скорости прохождения ультразвука через образец дает хороший критерий М, но требует дорогой аппаратуры. Измерения капиллярного всасывания воды не дает результатов. Повышение жесткости условий замораживания не рекомендуется из-за отклонения от условий службы. Библ. 31 назв.

А. Говоров

22106. **Глина, как сырье для строительных материалов. Лепенгль** (La arcilla, materia prima para materiales de construcción. Lepingle Marcel), Ingenieria civil (Cuba), 1957, **8**, № 7, 443—452 (исп.)

22107. **О чувствительности кирпичных глин к охлаждению. Шолль** (Betrachtungen über die Kühlempfindlichkeit von Ziegeltonen. Scholl Fritz), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 24, 898—904 (нем.)

Установлено, что в первом приближении чувствительность глин пропорциональна коэф. расширения. На двух примерах показан вывод рационального графика охлаждения по дилатометрич. кривым. Библ. 10 назв.

М. Карапетьянц

22108. **К проблеме выцветов. Хиндль** (Ein Beitrag zum Ausblühungsproblem. Hiendl Heribert), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 6, 180—181 (нем.)

Во избежание выцветов на кирпиче, изготовляемом из глины, содержащей соединения S, рекомендуется: для разрушения сульфатов обжиг проводить при более высоких т-рах; применять высококалорийный уголь с незначительным содержанием S; при наличии сульфатов в глине добавлять $BaCO_3$, при наличии в глинах пирита — NH_4Cl. Последний может способствовать устранению вспучивания рано спекающихся глин.

С. Туманов

22109. **Выцветы углекислого кальция на кирпиче, обожженном в гофманской печи с отоплением метаном. Эмилиани, Векки** (Efflorescenze di carbonato di calcio su laterizi cotti in una fornace Hoffmann a metano. Emiliani T., Vecchi G.), Ind. ital. laterizi, 1957, **11**, № 2, 53—58 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Были изучены состав и причины появления обильных выцветов беловатого цвета на кирпиче, изготовленном из мергелистой кирпичной глины желто-бурого цвета, содержащей ~ 15% $CaCO_3$. Обжиг проводили в кольцевой печи при 1040° с отоплением природным газом. При обжиге в кольцевой печи с угольным отоплением выцветы наблюдались лишь на отдельных кирпичах. Согласно хим. анализу в выцветах имелось много $CaCO_3$, мало SO_4^{-} и лишь следы Fe^{2+}, Al^{3+} и Na^{+}. Проведенными контрольными обжигами в электрич. лабор. печи образцов из той же глины в двух других мергелистых глин, содержавших соответственно 22 и 24% карбонатов, было установлено, что основной причиной появления выцветов является образование в кирпичах при обжиге легко гидролизующегося на воздухе соединения $2CaO \cdot Fe_2O_3$

по р-ции: $2CaO \cdot Fe_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Двухкальциевый феррит легко образуется при обжиге уже при т-ре 500—550° в тех глинах, где Fe присутствует в виде окисных соединений; если же Fe находится в виде закиси, то при обжиге (на т-ру ~ 700°) происходит образование тройного соединения $CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$, которое гидролизу не подвергается и не дает выцветов. Усиление выцветов на кирпиче, обожженном в пламени метана, объясняется присутствием в отходящих газах 13—14% H_2O против 2—3% H_2O в газах печей с угольным отоплением. Обычно принятое объяснение выцветов присутствием в кирпиче свободной CaO является несостоятельным. Для борьбы с выцветами полезно введение в формовочную массу кирпича угля, облегчающего перевод Fe^{3+} в Fe^{2+} и препятствующего образованию $2CaO \cdot Fe_2O_3$. С. Глебов

22110. **Стеновые материалы как источник выцветов на облицовке.** Я н г (Backup materials as a source of efflorescence. Y o u n g J a m e s E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 7, 240—243 (англ.)

Исследовалась возможность образования выцветов на поверхности облицовочного кирпича путем переноса растворимых солей из керамич. или бетонных блоков основной кладки к наружной поверхности стен. Был определен колич. хим. состав растворимых солей, содержащихся в исследуемых 9 бетонных блоках, одном керамич. блоке, 2 облицовочных кирпичах, а также в р-ре. После миграции солей с влагой на поверхность облицовочного кирпича они присутствовали преимущественно в виде $(KNa)_2SO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $KHCO_3$. Возможность миграции растворимых солей из керамич. или бетонных блоков в облицовочный кирпич была доказана сначала в лабор. условиях. Затем из керамич. и бетонных блоков с кирпичной облицовкой была сооружена закрытая камера, в которой, в течение 2 недель, распылением воды поддерживался искусств. туман. Выцветы на поверхности облицовочного кирпича появились на третий день, если они соприкасались с бетонными блоками, и на восьмой день в случае керамич. блока, причем над первыми появилось значительно больше выцветов, чем над вторыми. А. Говоров

22111. **Черная сердцевина в строительных изделиях из глин.** Б р а у н е л л (Black coring in structural clay products. B r o w n e l l W a y n e E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 6, 179—184, Discuss. 185—187; Brit. Clayworker, 1957, **66**, № 784, 140—143; № 785, 166—169; № 786, 204—205 (англ.)

Образование черной сердцевины обусловлено науглероживанием материала. Свойства такой сердцевины зависят от степени окисления присутствующего в глине Fe. Во избежание образования черной сердцевины необходимо создать окислительную атмосферу при обжиге. Описывается режим окисления. Окислению черной сердцевины способствует добавка в шихту NH_4Cl и NH_4OH. Описываются дефекты, связанные с образованием черной сердцевины. В. Белеванцев

22112. **Проблемы производства цветных облицовочных плиток.** К у т т а н о в а - К о р е ш о в а (Problémy výroby barevných obkládaček. K u t t a n o v á - K o r e š o v á V.), Stavivo, 1957, **35**, № 10, 409—411 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведены основные предпосылки и требования, предъявляемые к изделиям, сырью и формовочным массам; описан процесс произ-ва. И. Михайлова

22113. **Тонкостенные керамические трубы.** Ш т у т г о ф ф (Dünnwandige Steinzeugrohre. S t u t t h o f f H a n s), Silikattechnik, 1957, **8**, № 2, 65—66 (нем.)

Рассматриваются некоторые особенности произ-ва тонкостенных керамич. труб. Отмечается необходимость более тщательного подбора масс, исключающего искривление труб во время сушки. Для обжига наиболее пригодными считаются четырехугольные печи объемом 24 *м*³, емк. 6—7 *т*. Продолжительность обжига в таких печах 46 час., расход топлива 8—9 *т* каменноугольного брикета. П. Беренштейн

22114. **Исследование влияния способа садки, рециркуляции на сушку керамических изделий в камерных сушилках.** Ш е р л и (A rakási mód, a recirkuláció és a lépcsös szárítás hatásának vizsgálata téglaipari kamrás müszárítóknál. S e r l y G u s z t á v), Építöanyag, 1957, **9**, № 4, 169—184 (венг.)

22115. **Камерная сушилка с циркуляцией теплоносителя от центра к торцам камеры.** В ё л ь (Umwälztrockner im Zweistromprinzip. W ö h l E m i l), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 10, 333—336 (нем.)

В середине камеры в полу установлен вентилятор, с помощью которого теплоноситель (смесь части отработанного воздуха из камеры с поступающим горячим воздухом от печи) подается в камеру и, двигаясь в 2 противоположных направлениях (от середины к концам камеры), поступает обратно в канал. Часть теплоносителя отводится в вытяжную трубу, а другая часть снова подается в камеру. Преимущества сушилки: возможность одновременно сушить изделия различного ассортимента; равномерное распределение т-р и относительной влажности в камере; отсутствие «влажных гнезд» и «мертвых углов» при обычной длине камер; возможность переоборудования сушилки в сушилку непрерывного действия; простота устройства и обслуживания. В качестве теплоносителя можно использовать: воздух от печи без дополнительного его подогрева (для з-дов с предварительной естественной сушкой сырца и з-дов, применяющих горячую обработку массы); воздух от печи с подогревом его до поступления в камеру (для з-дов с сушкой сырца только в сушилке и при наличии сырья, не чувствительного к сушке); воздух от печи с подогревом его в камерах посредством батарей с горячей водой (для сырья чувствительного к сушке). А. Мошкина

22116. **Обжиг кирпича.** Э в е р х а р т (Solving firing problems. E v e r h a r t J. O.), Ceramic Age, 1957, **69**, № 3, 28—31 (англ.)

Рассматриваются причины брака обжига строительной керамики (дутик, трещина, мушка) и методы их устранения. В. Терман

22117. **Теплотехнический анализ работы печей для обжига кирпича.** К у д р а с с (Wärmetechnische Betrachtung der Ziegelbrennanlagen. K u d r a s s K.), Techn. Rundschau, 1957, **49**, № 12, 25, 27, 29, 31 (нем.)

Анализ работы печей с целью выяснения соответствия существующих конструкций основным теплотехнич. требованиям, заключающимся в достижении максим. к. п. д. печи и максим. использования тепла обожженного товара и дымовых газов. Наиболее соответствующими этим требованиям считаются туннельные печи, использующие жидкое или твердое топливо (загрузка шур-аппаратами). П. Бернштейн

22118. **Новый прессующий механизм для прессов СМ-143 завода «Красный Октябрь».** Л е в и н Я. Б., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 419—423 Дискус., 455—472

22119. **Изделия из окисной керамики — плавленого глинозема, магнезии, окиси циркония, шпинели и других плавленых окислов как исходных материалов.** Е г е р (Oxydkeramische Labor-Geräte. Sintertonerde, Sintermagnesia, Sinterzirkonerde, Sinterspinell und andere gesinterte Oxyde als Werkstoffe.

Jaeger), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 18, 422—423 (нем.)

Обзорная статья по вопросам окисной керамики и о ее применении в различных областях техники. Приведены некоторые характеристики и указаны области применения плавленных Al_2O_3, MgO, ZrO_2, а также окислов La_2O_3, CaO, U_2O_3, V_2O_5, BeO, ThO_2.

С. Туманов

22120. **Изменения в строении пор огнеупорных изделий вследствие изменения содержащихся в них расплавов.** Конопицкий (Die Veränderungen im Porenaufbau feuerfester Erzeugnisse durch die Wanderung der flußmittelhaltigen Schmelzen. Konopicky K.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 9, 302—307 (нем.)

Изучено изменение пористости, величины и формы пор шамотных и динасовых кирпичей во время службы. Размер пор определяли по кол-ву вдавливаемой ртути при определенном давлении, а структурные изменения черепка изучали в шлифах в проходящем свете. Установлено, что при 1000° жидкая фаза, образующаяся в кирпиче, частично заполняет крупные поры за счет освобождения мелких. В горячей зоне (> 1250°) число крупных пор снова увеличивается, хотя изменений в хим. составе не наблюдается. Описанное явление объясняется различной смачивающей способностью жидкой фазы (стекла), которая увеличивается с ростом т-ры. При низкой смачивающей способности жидкость заполняет крупные поры, а при высокой — мелкие поры. В холодной зоне (ниже 900°) никаких изменений в величине пор не наблюдается. Кроме того, обнаружено, что в горячей зоне поры закрываются вследствие присутствия жидкой фазы и фазовых превращений остаточных зерен кварца.

В. Кушаковский

22121. **Определение теплопроводности огнеупоров в вакууме. Шахтин Д. М., Вишневский И. И.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 927—929

Приведено описание прибора для определения коэф. теплопроводности λ огнеупоров в вакууме при т-рах до 1600°. В качестве нагревателей служат графитовые или Ta-стержни; образцы для испытания выполняются в виде полых цилиндров, охватывающих нагреватели; разрежение 10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст. Приведены данные по линейной зависимости λ от т-ры и пористости образцов для Al_2O_3 до 1500°, для ZrO_2 до 1700°; для Al_2O_3 λ имеет отрицательный, для ZrO_2 положительный температурный коэф.; с увеличением пористости образцов λ уменьшается.

С. Панич

22122. **Спектральный метод определения химического состава магнезитовых огнеупоров на заводе «Магнезит». Боброва Г. Г.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 363—366. Дискус., 379—402

На з-де «Магнезит» освоен спектральный метод определения хим. состава магнезитовых сырья и огнеупоров. При этом используется методика испарения пробы из отверстия в угольном электроде, позволяющая определять SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO. В результате годового опыта работы установлено, что при использовании спектрального анализа данные по полному хим. составу магнезита могут быть получены за 50—60 мин. (при хим. анализе не менее чем за 8 час.); при определении малых конц-ий элементов (< 1,5%) получаются более точные результаты; возможно быстрое определение (за 1—1,5 часа) полуторных окислов и наличия таких элементов, как Ti, Cr, Mn.

Г. Масленникова

22123. **Определение электропроводности огнеупорных материалов в вакууме до 2200°С. Люличев А. Н., Чупринин Ф. И., Коваленко С. И.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 931—934

Описана схема прибора и методика определения электросопротивления ρ огнеупорных материалов (Al_2O_3, MgO и ZrO_2) контактным способом в вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст.) при т-рах до 2200°. Образцы-таблетки, диам. 8 *мм*, толщиной 2 *мм*; на торцы напыляют слой Mo, нагревателями служат графитовые пластинки. Определение ρ производили на постоянном и переменном токах. В обоих случаях наблюдалось падение ρ при росте т-ры; повторяемость результатов удовлетворительная. При измерения ρ проводимость «вакуума» не учитывали, ибо введение поправки весьма сложно. Такое упрощение для MgO и ZrO_2 допустимо и лишь для Al_2O_3 истинное значение до 1400° несколько выше полученного.

С. Панич

22124. **Контроль качества на заводах огнеупоров. Хант, Аллен** (Quality control in a refractories plant. Hunt Ercel B., Allen Kirkby K.), Refractories J., 1957, **33**, № 10, 454—458, 460 (англ.)

22125. **Новые печные установки фирмы Нортон для плавки высокоогнеупорных материалов.**— (Norton's new electric furnace plant for producing high temperature materials.—), Industr. Heat., 1956, **23**, № 12, 2662, 2664, 2666—2667, 2706 (англ.)

22126. **Опыт организации автоматизированного потока производства огнеупорных изделий полусухим способом прессования. Майхровский Ю. В.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 415—418. Дискус., 455—472

Описываются проведенные на Запорожском огнеупорном з-де работы по автоматизации и механизации произ-ва по переделам подготовки порошков и приготовления массы и прессования изделий.

Г. Масленникова

22127. **Производство и свойства синтетического корунда. Барта** (The production and properties of synthetic corundum. Barta C.), Industr. Diamond Rev., 1957, **17**, № 201, 147—150, 152 (англ.)

Дан историч. обзор развития произ-ва синтетич. корунда, описываются метод Вернейля, формы (бульки, стержни) и свойства синтетич. корунда.

В. Злочевский

22128. **Опыт получения плотного электроплавленного корундового огнеупора в лабораторной печи. Соломин Н. В.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 37, 32—35

Для понижения пористости плавленого корунда Институтом стекла проведен опыт плавки корундового огнеупора из чистого Al_2O_3 в лабор. короткозамкнутой печи с замедленной кристаллизацией. Полученный сплав был плотным, без пузырей и раковин; уд. вес 3,882, об. в. 3,62 *г/см³*, истинная пористость 6,7%. Существенную роль сыграла хорошая дегазация расплава.

С. Панич

22129. **Производство высокоглиноземистых изделий на Семилукском заводе. Савкевич И. А.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 263—268. Дискус., 299—347

Описывается процесс произ-ва высокоглиноземистых изделий на Семилукском з-де. В качестве основного сырья используется технич. глинозем, сухой помол которого производится в трубной мельнице. Молотый глинозем содержит 28—33% зерен < 1 μ. Смешение тонкомолотого глинозема с глиной производится в короткометражной трубной мельнице. Высокоглиноземистый шамот с содержанием 65—68% Al_2O_3 обжигается до 1600—1620° и имеет водопоглощение до 3%; шамот с содержанием 70—80% Al_2O_3 обжигается до 1620—1650° и имеет водопоглощение до 4%. Освоена технология произ-ва высокоглиноземистых изделий из диаспорового концентрата. Брикет готовится полу-

сухим прессованием массы, состоящей из 90% диаспорового концентрата и 10% латненской глины. Обжиг его производится в туннельной печи до 1600—1620°. Дальнейший процесс произ-ва такой же, как и многошамотных изделий. Т-ра обжига 1500—1610°. Освоено произ-во высокоплотного доменного кирпича на основе применения тонкомолотого высокоглиноземистого шамота. Приводятся результаты испытаний в службе ковшевого кирпича из высокоглиноземистого огнеупора с содержанием > 55% Al_2O_3 и диаспорового концентрата.

Г. Масленникова

22130. **Анализ качества огнеупоров и их служба в металлургическом производстве. Уралов М. А.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 85—93. Дискус., 153—169

22131. **Химико-минералогические изменения шамота в процессе его службы в кладке доменной печи. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Басов В. Т.** В сб.: Исслед. доменного процесса. М., АН СССР, 1957, 196—214

Исследованы 3 образца шамотного кирпича из верхней части и распара доменной печи, отработавшей 3 года 4 месяца. Установлено сильное проникновение щелочей в огнеупор и их хим. взаимодействие с образованием щел. алюмосиликатов главным образом $KAlSiO_4$ (до 55%). Источник щелочей в печи находится в железной руде и золе кокса. Со шлаком щелочи удаляются лишь частично, поскольку обладают характерной способностью накапливаться в различных участках кладки печи, что и приводит к постепенному ее разрушению.

С. Панич

22132. **Поведение свода основной мартеновской печи во время третьей кампании. Ригби, Ричардсон** (Roof performance in the third campaign of an all-basic open-hearth furnace. Rigby G. R., Richardson H. M.), Trans. Brit. Ceram., Soc., 1957, 56, № 1, 22—36 (англ.)

В основной качающейся мартеновской печи емк. 90 *т*, с мазутным отоплением з-да Стюарт и Ллойдс в Билстоне, в течение 106 недель произведено рекордное число плавок (2205) и выплавлено ~ 126 900 *т* стали. Описывается конструкция свода печи из хромомагнезитового кирпича. Изучались хим. и минералогич. состав и определялись физ. свойства: а) не подвергшегося огневому воздействию сводового кирпича; б) куска толщиной 102 *мм*, отделившегося после 633 плавок от горячей поверхности свода и в) кирпичей (стандартн. 137 *мм*), взятых в конце компании. Установлено, что на горячей поверхности происходит поглощение окиси железа и извести (и, возможно, SiO_2) и наблюдается миграция последних внутрь кирпича. Участок с окисью железа простирается на глубину ~ 75 *мм*, а участок с известью — на ~ 100 *мм*. Испытания на крип показали способность всех зон кирпича выдерживать нагрузки при т-ре выплавки стали. Самым крит. периодом службы печи является время первых нескольких недель; удачно минуя этот период, она может работать очень долгое время.

В. Роговцев

22133. **Использование шамотного кирпича в сталеразливочных ковшах. Отчет об опытах с исследованием вопросов конструкции футеровки. Лар** (Use of fireclay bricks in steel ladles. Report of trials with special reference to lining construction. Lahr H. R.), Iron and Coal Trades Rev., 1956, **172**, № 4588, 481—485 **(англ.)**

Изложен опыт английского металлургич. з-да Dorman Long Ltd по использованию шамотного кирпича (ШК) для футеровки (Ф) сталеразливочных ковшей. На з-де было испытано 16 видов ШК с содержанием 34—43% Al_2O_3. Оказалось, что стойкость ШК зависит не столько от хим. состава, как от его пористости; наилучшую стойкость имел ШК с пористостью 10—14%, в том числе одна марка американская и одна немецкая, обе с низким содержанием Al_2O_3 (отношение $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,6—2,7$). Метод произ-ва (пластич. или полусухой) имеет малое влияние на стойкость ШК. Значительное повышение стойкости Ф (с 10 до 12 плавок в мартеновском цехе со стационарными печами и с 12 до 16 плавок — с качающимися печами) было достигнуто путем выкладки ШК на полукислом мертеле и применением в нижних, более изнашиваемых рядах, кладки особо плотного ШК. Отмечено благоприятное влияние на стойкость ковшей ступенчатой Ф или замены изношенных нижних рядов ШК при промежуточных ремонтах. Опыт выкладки высокоглиноземистым кирпичом (63—78% Al_2O_3) позволил повысить стойкость Ф до 16 плавок.

А. Полинковская

22134. **Износ шпинельных кирпичей для футеровки разливочных ковшей. Ота, Футами, Танэмура, Баба** (スピネル質取鍋煉瓦の損耗について. 太田善造, 二見博, 種村文敏, 馬場信之), 耐火物工業, Тайкабуцу когё, Refractories, 1957, № 37, 29—30 (японск.)

22135. **О футеровочном кирпиче для дна разливочного ковша мартеновской печи. Мисаки** (平炉用取鍋底煉瓦に就て. 美崎敬之), 耐火物工業, Тайкабуцу когё, Refractories, 1957, № 37, 30—31 (японск.)

22136. **К вопросу технологии изготовления капселей из карбида кремния. Гезкий** (Beitrag zur Technologie der Siliziumkarbidkapseln. Hezký Vilem), Silikattechnik, 1956, 7, № 1, 16—21 (нем.)

Проведено исследование капсельных масс, составленных из следующих материалов в различных соотношениях: огнеупорных глин, каолина, бентонита, SiC (10—60%), полевого шпата, шамота, Al_2O_3, MgO и талька; изучена зависимость физ.-мех. свойств масс от их состава. Замена части SiC шамотом повышает ударную прочность черепка на изгиб. Введение в массы сырого каолина придает черепку трещиноватость в обжиге; добавка до 4% MgO полезна, особенно при низких т-рах. Тальк положительно влияет на $\sigma_{изг}$ черепка при обжиге до т-ры 1280°, но несколько снижает стойкость в службе. Добавка бентонита (в кол-ве до 1%) повышает $\sigma_{изг}$, а добавка Al_2O_3 полезна лишь при тонком совместном помоле его с глиной и повышении т-ры обжига до 1500—1530°. Наилучшей оказалась масса (в вес. %): SiC с зерном 0—3 *мм* 40, смесь огнеупорных глин 37,8, отмученный каолин 8,5, шамот с зерном 0—1 *мм* 10, пегматит 3, Na_2CO_3 0,5, декстрин 0,2. Массу готовили с пароувлажнением (до 22,8% H_2O), затем подсушивали до содержания воды 14%, прессовали капсели, обжигали их сначала на бисквит (850°), покрывали обмазкой из огнеупорной глины + технич. Al_2O_3 (1 : 1) и обжигали окончательно на 1410°. Приведен ряд других данных по технологии и использованию капселей из SiC.

А. Полинковская

22137. **Подготовка огнеупорного сырья для обжига во вращающихся печах и мероприятия по уменьшению уноса пыли. Ливсон З. А.,** Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 371—374. Дискусс., 379—402

Исследованы основные процессы при мокром способе подготовки огнеупорного сырья (ОС) к обжигу. Рекомендуется применение непрерывно действующих дисковых или барабанных вакуум-фильтров для обезвоживания шламов, влажность шламов при этом снижена с 30—32% до 15—18%, производительность печей увеличивается на 17%, а расход топлива уменьшается на 18%. Для уменьшения уноса пыли можно вводить

добавки (в %): при обжиге магнезита Fe-содержащие глины 3—5 или растворимого стекла 0,25—0,5; при обжиге каолина $MgCl_2$ или $Ca(OH)_2 \leqslant 1$. Применением быстрого нагрева ОС во вращающихся печах можно сократить продолжительность обжига, повысить производительность печей и снизить расход топлива. Это позволяет применять короткие вращающиеся печи.

Б. Варшал

22138. **Теплоизоляционные (легковесные) огнеупоры.** **Пирогов А. А., Ракина В. П.**, Тр. Научно-техн. о-ва металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 279—287. Дискус., 299—347

Новый теплоизоляционный материал, освоенный пром-стью,— легковесный динас изготовляется по методу выгорающих добавок. Проведены работы по применению вакуум-фильтрации для частичного обезвоживания шамотно-опилочных масс для литья в формах, что дало возможность сушить литые изделия без форм. Для получения шамотно-опилочных масс применялись тонкомолотый шамот с содержанием 50% фракций < 0,088 *мм* при максим. крупности зерна 0,5 *мм*, часов-ярская глина (15% по весу) и опилки хвойных пород дерева. В результате получены теплоизоляционные огнеупоры с об. в. 0,8—0,9 *г/см³* и $\sigma_{сж}$ 30—60 *кг/см²*. Проведены исследования с целью получения на основе метода пенообразования легковесного пеношамотного кирпича для пром-сти искусств. жидкого топлива. Установлено, что для получения пеношамота улучшенного качества необходимо применение легко спекающихся огнеупорных глин, тонкого помола шамота, введение в шликер небольшого кол-ва мелких опилок, а также проведение форсированного режима сушки полуфабриката. Приводятся свойства освоенного пром-стью ультралегковеса, а также разработанных Харьковским институтом огнеупоров пенокаолинового, пенокорундового и пенодинасового огнеупоров.

М. Масленникова

22139. **Тепловые свойства изоляционных огнеупоров.** **Альм, Лапужад** (Caractéristiques thermiques des isolants réfractaires. Halm L., Mlle, Lapoujade P., Mme), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 253—269 (франц.; рез. англ., нем.)

См. РЖХим, 1956, 69162.

22140. **Об углах заточки керамических инструментов.** **Сикман, Совинский** (What angles are best for ceramic tools? Siekmann H. J., Sowinski L. A.), Metalwork. Prod., 1957, **101**, № 36, 1573—1575 (англ.)

Геометрия инструмента является одним из главных факторов эффективности обработки металла резанием. Опыт показал, что геометрия карбидных резцов не подходит для керамич. Описаны результаты опытов с керамич. резцами 12,5 × 12,5 × 4,7 *мм*, закрепленными в державку для обычного карбидного резца, при обточке стали AISI-1045 на токарном станке, со скоростью резания 610 *м/мин*, при глубине резания 28 *мм* и подаче 0,25 *мм* на каждый оборот. У резцов меняли задний и боковой углы заточки и радиус режущего лезвия, определяя затрачиваемую мощность и съем металла в единицу времени; признаком окончания опыта служили поломка или износ резца на 0,38 *мм*. Наилучшие результаты были получены при заднем угле — 20°, боковом — 10° и радиусе острия лезвия 1,5 *мм*.

А. Новиков

22141. **Масса и способ изготовления прочных пористых сферических тел правильной формы.** **Галловей, Эпстейн** (A mixture and method for making tough porous uniform spheres. Galloway L. R., Epstein N.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 2, 92—93 (англ.)

Для изучения влияния геометрии упаковки на условия испарения воды в потоке воздуха возникла необходимость изготовить высокопористые сферич. тела (СТ) правильной формы; тела должны поддаваться механич. обработке для соединения близлежащих полусфер между собой. Полусферы изготовляли с небольшим припуском по высоте в Al-формах из массы следующего состава (в вес. %): целит 50, алундовый цемент 37,5, коллоидальный каолин 12,5; на 100 *г* массы вводили 130±1 *мл* воды. Формы с массой сушили при т-ре ~ 120°; высушенные полусферы обжигали в электропечи при 1000° в течение 4 час. с последующим охлаждением в печи в течение 14 час. Припуск по плоскости сошлифовывали до получения точных СТ, которые затем склеивали органич. смолой Araldite AN-104. Диаметр СТ 17±0,01 *мм*, кажущаяся пористость 67%; при длительном погружении в горячую и холодную воду разрушений не было.

В. Злочевский

22142. **Новый метод соединения металлической арматуры с цилиндрическими стержнями из керамики.** **Терехов К. С., Шавыкин М. И.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 10, 52—54

22143. **Вертикальная печь для оплавления керамических оснований сопротивлений МЛТ.** **Рыбинский О. А.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 10, 45—46

22144 К. **Стекло, фарфор, керамика, посуда.** Справочник по торговле и промышленности. Изд. 4-е. **Кёртинг** (Glapo. Nachweis f. Glas, Porzellan, Keramik, Tafelgeräte. Ein Handbuch f. Handel und Industrie. 4. Aufl. Körting W. Bamberg, Fachwerbung Körting und Meisenbach, 1957, 579 S., ill., 16. DM) (нем.)

22145 К. **Кирпичное производство.** **Соуха** (Cihlářská výroba. Soucha Antonín. Praha, SNTL, 1957, 343 s., il., 22 Kčs) (чешск.)

22146 К. **Руководство по производству кирпича и черепицы.** **Булавин И. А., Гончар П. Д.** (Îndreptar pentru fabricarea cărămizilor şi ţiglelor. Bulavin I. A., Goncear P. D. Bucureşti, Ed. tehn., 1956, 384 p., il.) (рум.)

22147 К. **Контроль производства керамических строительных материалов.** **Певзнер Р. Л.** М., Промстройиздат, 1957, 204 стр., илл., 7 р. 65 к.

22148 П. **Устройство для просеивания глинистых масс, преимущественно каолина.** **Мош** (Einrichtung zum Sieben schlammiger Massen, vorzugsweise zum Sieben von Kaolin. Mosch Wilhelm) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 955209, 27.12.56

Устройство состоит из вертикального вращающегося цилиндрич. сита с вибратором. Просеиваемый материал подвергается одновременно вибрации и центробежным усилиям. Электромагнитный вибратор состоит из неподвижного сердечника внутри сита и якоря в форме кольца, закрепленного на сите.

А. Леонов

22149 П. **Способ производства слоистых изделий из огнеупорных материалов** (Procédé de fabrication de pièces composites en matériaux réfractaires) [The Plessey Co Ltd]. Франц. пат. 1119055, 14.06.56

Для получения огнеупорных изделий, состоящих из Al_2O_3 (сердечник) (С) с тонким покрытием из $MoSi_2$, отдельно готовят суспензию, состоящую из мелкозернистого $MoSi_2$ и связующего р-ра (напр., 5%-ный р-р ацетобутирата целлюлозы в двухлористом этилене), наносят ее в виде тонкой пленки на временную подложку (напр., на стекло) и высушивают до получения тонкой, гибкой пленки, состоящей в основном из $MoSi_2$, с небольшим кол-вом связки. Из этой пленки нарезают заготовки, близкие по форме к С, на который она должна быть нанесена. С — сырец из мелко-

зернистой Al_2O_3 получают формованием любым способом. На сердечник-сырец накладывают пленки из $MoSi_2$; готовые изделия получают методом горячего прессования в графитовых формах при высокой т-ре. Полученное слоистое изделие характеризуется наличием корундового С, поверхность которого покрыта прочно связанным с ним $MoSi_2$. Для повышения термостойкости или облегчения последующего нанесения на поверхность $MoSi_2$ гальванич. покрытий или пайки в состав $MoSi_2$ можно вводить некоторые добавки, напр. Cu; для понижения т-ры спекания Al_2O_3 в состав шихты С можно вводить $\sim 3\%$ SiO_2 или MgO.

В. Злочевский

22150 П. **Керамическая композиция и процесс ее изготовления. Шварцуолдер, Барлетт** (Ceramic composition and process for making same. Schwartzwalder Karl, Barlett Helen Blair) [General Motors Corp.]. Пат. США 2760895, 28.08.56

Патент касается изготовления запальных свечей из высокоглиноземных масс, обладающих повышенной термич. стойкостью и стойкостью к действию свинцовых солей. Обычно керамика запальных свечей представляет собой кристаллы корунда, прочно связанные стекловидной фазой. Эта керамика обладает высокими механич. и диэлектрич. свойствами, но она чувствительна к действию свинцовых солей, которые образуются при сгорании смеси бензина с соединениями свинца, и в расплавленном состоянии реагируют с стекловидной фазой керамики, понижая ее физ.-мех. и электрич. характеристики. Установлено, что ввод в стекловидную фазу окислов Mg и Sr повышают как термич. стойкость стеклофазы, так и ее стойкость к действию свинцовых солей. Рекомендуется следующий улучшенный состав керамики для запальных свечей: 90% Al_2O_3, 4,5% каолина из Флориды, 5% талька и 0,5% $SrCO_3$. После обжига на т-ру $\sim 1590°$ керамика имеет следующий хим. состав (в %): Al_2O_3 91,9, SiO_2 5,7, MgO 1,6, SrO 0,4, примеси (TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO и т. д.) 0,4. Уд. вес этой керамики 3,52, коэф. расширения $6{,}95 \times 10^{-6}$, теплопроводность 0,32 *кал град см/сек.* Изолятор из этой керамики обладает отличной механич. прочностью, высокими изоляционными свойствами даже при повышенных т-рах и дополнительно к этому повышенной термостойкостью и стойкостью к коррозионному действию свинцовых соединений.

С. Туманов

22151 П. **Сухие контактные выпрямители. Мейер, Хилл** (Dry contact rectifiers. Mayer Simon Ernst, Hill Ronald Alfred) [International Standard Electric Corp.]. Пат. США 2749489, 5.06.56

Предметом изобретения являются двуслойные выпрямители переменного тока, один слой которых состоит из одного или нескольких металлич. окислов полупроводникового типа, а второй, находящийся в тесном механич. и электрич. контакте с первым, из одного или нескольких окислов с металлич. проводимостью. В качестве полупроводящих могут служить окислы Ni, Zn, Ti порознь и в комбинации с боратом свинца; в качестве окислов с металлич. проводимостью — двуокись свинца, окись таллия или смесь этих окислов. Полупроводниковая пластина может быть изготовлена путем прессования замешанной на воде пасты из полупроводящих окислов, просушивания, прессования и обжига прессовки в нейтр. атмосфере при 1300°, после чего рекомендуется обработка в течение нескольких минут при 500° на воздухе с целью окисления восстановленных с поверхности окислов. Слой окислов с металлич. проводимостью изготавливается прессованием порошков окислов в пресс-форме и затем механически скрепляется с полупроводниковой пластиной либо наносится на пластину в виде смеси с легко возгоняющейся связкой, которая удаляется при просушивании.

Б. Сомин

22152 П. **Магнитные составы. Кроули** (Magnetic composition. Crowley Henry L.) [Henry L. Crowley and Co., Inc.]. Пат. США 2734034, 7.02.56

Для техники связи предлагаются смешанные ферриты, приготовляемые из смеси окисей Fe, Zn, Li, Mg. Характерной особенностью таких ферритов является наличие в них мельчайших частиц металлич. Fe, равномерно рассеянного в массе феррита. Металлич. Fe образуется в результате частичного восстановления Fe_2O_3 при двухкратной термообработке в восстановительной атмосфере смеси высокодисперсных окислов металлов с органич. добавками (декстрин, крахмал, фенол-формальдегидные смолы и др.). Тонкость помола исходных материалов определяется 5% остатка на сите с 17 000 *отв/см²*. Восстановительная атмосфера в печи поддерживается подачей воздуха в кол-ве, недостаточном для полного сгорания жидкого топлива. Предлагается способ получения магнитных материалов и изделий из них путем термообработки смеси, состоящей из (в вес. %): Fe_2O_3 50—90, ZnO 12—22, MgO 1—10, Li_2CO_3 1—6 в неокислительной атмосфере при 800—1200°, размола полученного материала, прессования порошка в изделия требуемой формы и последующего обжига при 1100—1450° тоже в неокислительной среде. Такая термообработка и последующее постепенное охлаждение от 1000 до 300° в восстановительной атмосфере способствует образованию закисного железа, которое частично восстанавливается до криптокристаллич. металлич. Fe. Предлагается способ получения магнитных материалов и изделий из них путем термообработки при 800—1200° исходной смеси, содержащей (в вес. %): Fe_2O_3 50—90, ZnO 12—22, MgO 1—10, Li_2CO_3 1—6 и углеродистых соединений 1—5, которые способствуют частичному восстановлению FeO до Fe, и последующего размола обожженного материала, смешения тонкомолотого порошка с 1—3 вес. % органич. связки, прессования, обжига прессовок при 1100—1450° в неокислительной среде и постепенном охлаждении от 1000 до 300° в той же среде. Предлагаемые материалы характеризуются следующими свойствами: начальная магнитная проницаемость $\mu_0 = 450$ *гс/э*, максим. магнитная проницаемость $\mu_{макс} = 1200$ *гс/э*, магнитная индукция $B_{макс} = 3000$ *гс*, коэрцетивная сила $H_c = 0{,}6$ *э*.

А. Борисенко

22153 П. **Пустотелые строительные камни. Монкюи-де-Буакюй** (Matériau de construction tel que brique. Moncuit de Boiscuille. Jacques-Marie-Louis de). Франц. пат. 1125639, 5.11.56

Шихту для произ-ва пустотелых строительных камней готовят из смеси выгорающих добавок, ускоряющих сушку и обжиг, и чистой глины (или смеси глины с песком). В качестве выгорающих добавок могут применяться древесные опилки и угольная мелочь или отходы древесного угля и древесная мука. Примерный состав массы (в %): древесные опилки 20, угольная мелочь 10, мелкозернистый песок 20, глина 50. Готовые камни отличаются низким об. весом и хорошей адгезией со штукатуркой. Для улучшения тепло-звукоизоляционных свойств, камни можно делать увеличенной толщины по сравнению с нормальными, не вызывая при этом перегрузки полов.

В. Злочевский

22154 П. **Способ изготовления строительного кирпича и черепицы, не дающих выцветы. Мертен** (Verfahren zur Herstellung von ausblühungsfreien Mauer- und Dachziegeln. Merten Theo F.). Пат. ФРГ 951979, 8.11.56

Для связывания имеющихся в кирпичной глине

карбонатов и сульфатов Ca в силикат Ca, в глину предлагается вводить SiO_2. SiO_2 в глину можно вводить или вместе с водой затворения в виде геля и золя кремневой к-ты в кол-ве 0,1—0,2% (из расчета на сухую глину), или добавляя твердый SiO_2, предварительно активированный катионами $Na+NH_4$, в мельницу при сухом смешении шихты. Активирование твердого SiO_2 достигается нагреванием его в автоклаве с соответствующим кол-вом катионов при воздействии пара и без него. Для активирования требуется 0,9% Na^+ из расчета 98%-ного твердого сухого SiO_2.

Д. Шапиро

22155 П. Производство безобжиговых основных огнеупоров. Нагано, Ханасиро, Оидзуми (特殊不焼成耐火物製造法. 長野蘭蔵, 花城清文, 大泉洋) [大阪窯業耐火煉瓦株式會社, Осака ёгё тайка рэнга кабусики кайся]. Японск. пат. 1530, 3.03.56

Из известняка и кварцита, или др. кремнеземистого материала, содержащего $\geqslant 70\%$ SiO_2, с добавкой стабилизатора структуры $2CaO \cdot SiO_2$ (фосфата Ca, суперфосфата, хромита и др.) изготовляют сухим или мокрым способом смесь (или шлам), отвечающую по составу $2CaO \cdot SiO_2$. Смесь обжигают во вращающейся или др. печи. Полученный клинкер дробят, размалывают, рассевают на фракции и составляют смесь из зерен (в вес. %): 3—5 *мм* 50—60, 0,15—1,2 *мм* 25, $<0{,}044$ *мм* 20—40. К смеси добавляют $\sim 5\%$ портландского или глиноземистого цемента и $\sim 2\%$ $CaCl_2$ или $MgCl_2$, увлажняют, перемешивают и прессуют изделия под давл. 700 *кг/см²*; затем их высушивают и используют без обжига. Свойства изделий: огнеупорность $> 1820°$, $\sigma_{сж} \sim 520$ *кг/см²*, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1410°, об. в. 2,41 *г/см³*, кажущаяся пористость 19,7%, не гидратируются в автоклаве при давл. 10 *кг/см²* в течение 3 час.

М. Гусев

22156 П. Способ производства огнеупорных волокон с покрытием (Procédé de fabrication de fibres réfractaires enduites) [Owens-Corning Fiberglas Corp.] Франц. пат. 1118837, 12.06.56

Слоистые огнеупорные волокна (В) из стекла или керамич. материала (напр., Al_2O_3) получают методом вытягивания из расплава, непосредственно после чего на поверхность В непрерывным процессом наносят покрытие (П), состоящее из одного или нескольких слоев металлич. или минер. в-ва. В качестве металлов могут применяться Ti, Cu, Ni, Zn, Cr, Fe, Sn, Mo, Zr, Al, Pb, Mg и др. П могут состоять также из боратов, цирконатов, титанатов, фосфатов или окислов металлов, полученных в результате диссоциации оксихлоридов, оксигидридов или гидридов металлов. П можно наносить на В любым из известных способов, напр. погружением в ванну с расплавом соли, металлизацией, электролизом, осаждением из газовой фазы и т. д. В некоторых случаях целесообразно до нанесения П наносить на огнеупорное В промежуточный слой, напр. из легкоплавких металлов Pb, Sn, Bi, Sb и др., для улучшения адгезии между В и П. Из слоистых огнеупорных В образуют волокнистую массу, связывая В между собой при помощи минер. или органич. в-в, с применением подогрева и давления или без них. Даны чертежи установки для электролитич. металлизации В. Готовый продукт обладает низким об. весом, может работать при 260—650°, сохраняя при этом достаточную механич. прочность.

В. Злочевский

22157 П. Приспособление для поддержания свободно стоящего керамического изделия в обжигательной печи. Мюллер (Vorrichtung zur Abstützung freistehender keramischer Körper im Brennofen. Müller Josef) [Wistra Ofenbau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952515, 15.11.56

Для предотвращения искривления в обжиге свободно стоящих полых керамич. изделий, напр. изоляторов высокого напряжения, предложены приспособления, состоящие из керамич. трубчатых стержней (С), проходящих через свод печи и входящих во внутреннюю полость изолятора. На верхнюю часть изолятора надевается крышка из массы того же состава; в крышке сделано отверстие, в которое входит центрирующий С. Число отверстий для С в своде печи соответствует числу обжигаемых изделий.

А. Леонов

22158 П. Метод получения на керамических изделиях прочного металлического покрытия, способного образовывать прочные спаи. Шваб (Verfahren zur Herstellung von festhaftenden, hartlötfähigen Metallüberzügen auf keramischen Körpern. Schwab Viktor Vinzenz) [Philips Patentverwaltung G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956922, 24.01.57

Метод заключается в приготовлении суспензии смеси порошков (в вес. %): Mo 60,0, Fe 2,0, Mn 32,5, Na_2BeF_4 5,5 в органич. жидкостях, нанесении суспензии на керамику и обжиге последней при 1200° в течение $^1/_2$ часа. Для получения пористых покрытий вместо Mn рекомендуется вводить MnO_2.

В. Кушаковский

22159 П. Абразивные ленты. Хейвуд (Coated abrasives. Haywood George L.) [Norton Co.]. Пат. США 2755607, 24.07.56

Обычно абразивные ленты и шкурки имеют ровную поверхность. Патентуется получение абразивных лент (АЛ) с волнистой поверхностью, образованной параллельными рядами гребней и углублений, расстояние между которыми может меняться от 0,85 до 8,5 *мм*. Оси гребней могут быть прямыми или волнистыми линиями, направленными вдоль длины ленты. Для изготовления АЛ указанного типа предложен станок, схема которого приведена в патенте. Использование волнистых АЛ повышает их производительность в 4—5 раз по сравнению с гладкими.

А. Новиков

22160 П. Способ изготовления пористых керамических изделий. Шнейдер (Verfahren zur Herstellung von porösen keramischen Formkörpern. Schneider Josef) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 962053, 18.04.57

Способ изготовления пористых керамич. изделий из шамота, магнезита, Al_2O_3, SiO_2 и других материалов путем смешения их с водой, кислородотдающими в-вами типа H_2O_2 или MnO_2 и клеющими в-вами растительного или животного происхождения, последующей отливки, сушки и обжига. Пример. Замешивают массу из 250 *г* глины, 400 *г* шамота с зерном до 1 *мм* и 200 *г* с зерном до 3 *мм*, 950 *мл* воды, 14 *мл* 2%-ного клея; затем добавляют 7 *мл* конц. HCl, 8,5 *мл* 35%-ного р-ра H_2O_2 и 4 *г* MnO_2. Смесь отливают в формы, изделия высушивают и обжигают при 1300°. В ходе отливки крупные зерна шамота опускаются к дну формы, вследствие чего получаются теплоизоляционные изделия, пористость которых постепенно увеличивается по направлению к верху формы; средний об. вес изделий $\sim 0{,}74$ *г/см³*.

А. Леонов

22161 П. Установка для автоматического забора массы из подвалов. Мижон (Installation de reprise automatique de terre molle et mi — dure. Migeon Albert). Франц. пат. 1124401, 10.10.56

Предлагаемая установка состоит из подвала для вылеживания массы, в который масса поступает сверху при помощи транспортера; над отверстием в полу подвала установлена неподвижная решетка; с помощью ножей, перемещающихся вперед и назад над этой решеткой, масса проходит через перекладины решетки вниз, падая на широкий ленточный транспортер. Регулирование производительности устройства осуществляется вариатором скорости, а измене-

ние направления движения ножей — реверсивным электрич. или механич. устройством. Скорость ножа ~1 *м/мин*. его износ незначителен, замена ножа может осуществляться вне подвала. Регулирование решетки и выбор расстояния между перекладинами осуществляется при монтаже в соответствии со свойствами и твердостью массы. При высокой производительности и длинном подвале на одном механизме устанавливают несколько ножей. В. Злочевский

См. также: Борьба с пылью в керамич. пром-сти 21934, 21937. Автоматизация тепловых агрегатов 21765

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

22162. **Подготовка песка для получения бесцветных стекол.** Сегров (The production of sand for making colourless grasses. Segrove H. D.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 195, T363—T375 (англ.)

Обсуждаются физ. и хим. основы обогащения стекольных песков механич. способами и типовая аппаратура, применяемая для удаления определенных групп примесей. Особенно обстоятельно рассмотрены теоретич. основы флотации и р-ции, происходящие при хим. обработке песков. Описывается принятая на английской обогатительной ф-ке схема обогащения, где применена пенная флотация для обогащения кварцевых песков. В 1951 г. здесь дополнительно организован процесс хим. обработки песка р-ром плавиковой к-ты в присутствии гипосульфита. Таким способом перерабатывается 1 млн. *т* песка в год. Указаны продолжительность хим. обработки, pH среды на различных стадиях, способы защиты аппаратуры от истирающего действия песка и от коррозии. Очищ. песок после промывки, флотации и хим. обработки содержит 0,025—0,030% Fe_2O_3 и 0,0002—0,0005% $5Cr_2O_3$. Остаточная влажность песка при погрузке в вагоны составляет ~ 8%. Дан краткий перечень предприятий и схем обогащения песка в некоторых странах Европы и США. Э. Житомирская

22163. **Влияние физических свойств материалов шихты на процесс стекловарения и качество стекла.** Пул (Influence of physical characteristics of batch materials on glass melting processes and quality. Poole James P.), Glass Ind., 1957, 38, № 4, 193—195, 226 (англ.)

Цель исследования — показать, насколько физ.-хим. свойства стекольного сырья отражаются на качестве стекла (С). Колебания в содержании главнейших окислов в сырье не должны превышать ±0,3—0,5%. Гранулометрич. состав отрегулировать сложнее; поэтому в песке обычно ограничиваются только удалением наиболее крупных и наиболее мелких фракций. Для смешивания и расслаивания шихты большое значение имеет увлажнение шихты до 4—5%. Отклонения в содержании щелочей в пробах стекломассы могут составлять ±0,5% ±0,2% или меньше в зависимости от характера смесительной аппаратуры. Увлажнение и в этом случае оказывает также положительное влияние на провар С. Вредное влияние на срок службы ванной печи оказывают мелкие фракции; унос пылевидных частиц разрушает насадки регенераторов, верхнее строение печей и т. п. Проведенные анализы брусьев, разъеденных продуктами уноса, показывают, что состав продуктов разъедания можно предсказать на основании содержания мелких фракций в отдельных материалах. Это подтверждено расчетными и фактич. данными. Э. Житомирская

22164. **Растворимость кварца в полевошпатовых расплавах и показатели преломления образующихся стекол.** Хамано (長石熔融物中への石英の熔解量とその生成ガラスの屈折率. 浜野健也), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, 64, № 731, 236—246 (японск.; рез. англ.)

Проведено микроскопич. исследование растворимости кварца в полевошпатовых расплавах (ПР). Установлено, что альбит не превращается в иную форму вплоть до т-ры плавления, которая обычно > 1150°. Кол-во растворенного кварца в расплаве растет с повышением т-ры и длительности выдержки; так, при 1300° и выдержке 3 часа растворяются 25—33% SiO_2; при 1400° и выдержке 3 часа 60—100% SiO_2 от веса ПР. Скорость растворения кварцевых зерен в расплаве ортоклаза выше, чем в расплаве альбита, однако общее кол-во растворенного в ПР кварца примерно одинаково. Показатели преломления образующихся стекол для этих двух расплавов отличаются незначительно; значение их уменьшается при росте кол-ва растворенного в расплаве кварца (с 1,488 до ~1,483). Н. Синельников

22165. **Вязкость высокоглиноземистых шлаков.** Михайлов В. В., Братчиков С. Г., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 108—113

При т-ре 1600° вязкость высокоглиноземистых шлаков (ВШ), содержащих до 42% CaO и ниже 8% SiO_2, не превышает 6 *пуаз*, а при т-ре 1500° — 10 *пуаз*. Возможна выплавка в доменной печи ВШ, подходящих по хим. составу для цементной и алюминиевой пром-сти, т. е. шлаков, содержащих (в %): CaO 40—42, $SiO_2 < 8$. И. Михайлова

22166. **Исследование химического состава и устойчивости поверхности стекла.** Ягич (Undersökning av glasytors kemiska sammansättning och resistens. Jagitsch Robert), Glastekn. tidskr., 1956, 11, № 5, 127—136 (шведск.; рез. нем.)

Изучались выщелачиваемость и разъедание полых изделий из стекла (С) состава (в %): SiO_2 74,6, R_2O_3 16, CaO 7,9, Na_2O 15,2 (в том числе K_2O 0,3), путем послойного травления их рабочей поверхности плавиковой к-той (на общую глубину 300 A) и хим. анализа каждого слоя. Рассматривается разъедание поверхности С различными реагентами — водой, слабощел. р-рами и р-рами солей при повышенной т-ре, а также возможность повышения устойчивости изделий при обработке поверхности С газами кислого состава и повторным нагревом выщелоченной поверхности. Установлено, что содержание отдельных окислов (Na_2O, CaO, Al_2O_3) различно в отдельных слоях С, считая от рабочей поверхности на глубину 30 000 A. При обработке поверхности С водой при высокой т-ре одновременно с выщелачиванием происходит разъедание, однако на поверхности С частично задерживаются CaO и Al_2O_3, что приводит к повышению ее устойчивости. Сильное разъедание С слабощел. солями лимонной к-ты связано со способностью последних растворять CaO, что приводит к обогащению поверхности щелочами. Полученные результаты могут быть отнесены не только к полому С, но и к листовому, стекловолокну и др. А. Полинковская

22167. **Повышение химической устойчивости медицинских стеклянных изделий.** Климова Н. А., Бриль И. Л., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 7, 37—41

Описан термохим. метод повышения хим. устойчивости медицинских изделий из малостойких стекол марки МТ и АБ-1 путем обработки рабочей поверхности при нагреве до 350, 450 и 550° сульфатами, фосфатами, хлоридами, нитратами, щавелевокислым и виннокислым аммонием и другими солями. Объекты исследования — рецептурные склянки емк. 30 *мл*. В склянки, установленные в электропечи, после достижения намеченной т-ры вводили брикеты солей (весом 0,15; 0,30 и 0,45 *г*) и нагревали 10—120 мин.

После обработки определяли хим. устойчивость изделия (2 час. кипячением в нем дистил. воды с pH 5,2—5,3 и последующим определением pH или титрованием). Установлено, что описанный метод обеспечивает повышение хим. устойчивости, особенно значительное для стекла МТ. Наилучшие результаты получены при применении $Al_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, Fe_2SO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, NH_4Cl и железо-алюмо-аммиачных квасцов. Метод термич. обработки прост и может быть совмещен с процессом отжига изделий. Хим. устойчивость обработанных изделий при длительном хранении с водой не изменяется. Устойчивость склянок из стекла МТ после обработки приближается к устойчивости высокостойких борных стекол НС-1. А. Полинковская

22168. **Влияние гранулометрического состава пегматита на качество стекла. Вадова М. В., Левченко М. И.,** Стекло и керамика, 1957, № 9, 25

Ввод вместо глины в шихту стеклозавода им. Дзержинского молотого пегматита Кондопожского з-да с величиной зерна $< 0{,}75$ *мм* позволил увеличить содержание R_2O_3 в стекле с 0,5 до 1,5%, несколько повысить объемы стекломассы, а также облегчил процесс варки. Опытные варки и наблюдение за работой ванной печи показали, что при более тонком помоле пегматита (величина зерна $< 0{,}54$ *мм*) уменьшается кол-во шлиров и свили на ленте стекла и улучшается его качество. А. Полинковская

22169. **Контроль качества в стекольной промышленности. Казен** (Quality control in the glass industry. Cousen A.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1956, 3, № 4, 174—181 (англ.)

Для обработки данных контрольных испытаний предлагается применять методы математич. статистики. Приводятся полученные таким путем результаты испытания прочности изделий на разрыв (с приложением давления изнутри) и их термостойкости. Результаты представлены в виде кривых распределения кол-ва не выдержавших испытания изделий в зависимости от давления и перепада т-ры. Предложенный метод позволяет определить оптимальное давление и допустимый перепад т-ры. А. Полинковская

22170. **Нагрев стекла. Бартенев Г. М., Горшкова З. С.,** Стекло. Информ. бюлл. Ин-та стекла, 1957, № 2, (96), 24—31

Проведено исследование по разработке метода расчета нагрева плоского стекла для частного случая, когда задана т-ра печи, в которую загружается образец (режим закалки). Исследовался интервал т-р от 400 до 660° на сдвоенных образцах стекла общей толщиной 6—50 *мм*, помещенных в электропечь. Результаты испытаний установили области применения «$\alpha_{ср}$» при расчетах нагрева стекла в зависимости от т-ры и толщины его и определили значения коэф. теплоотдачи для всех практически интересных случаев. Библ. 5 назв. М. Степаненко

22171. **О разогреве стекла тепловым излучением. Жукова А. Ф.,** Тр. Н.-и. ин-та. М-во радиотехн. пром-сти СССР, 1957, вып. 7, (43), 131—146

Даны результаты расчета и эксперим. исследований по разогреву стекла (С) тепловым излучением. Приведен приближенный расчет времени разогрева С тепловым излучением от реального источника, в соответствии с которым такой разогрев требует меньше времени, нежели при нормально падающем тепловом потоке. Математич. анализ разогрева С тепловым потоком монохроматич. излучения позволил определить распределение т-ры и напряжений по толщине пластины. Проверен приближенный расчет скорости одностороннего разогрева тепловым излучением от реального источника некоторых образцов С. Доказана возможность разогрева С тепловым излучением при соблюдении определенных условий с любой сколь угодно большой скоростью без его разрушения. М. С.

22172. **Автоматика на печах периодического действия для отжига стеклоизделий. Слюсаревский П. П.,** Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 1 (20), 90—92

Для предотвращения порчи стеклоизделий от пережога на Полтавском стекольном з-де изготовлен и установлен автоматич. отключатель печей при любой заданной т-ре в пределах от 100 до 800°. Г. Людмирская

22173. **Актуальные проблемы горшковых печей. II. Дуба** (Aktuální otázky pánvových pecí. II. Duba Josef), Sklář r keramik, 1957, 7, № 4, 106—108 (чешск.)

Исследуются причины, которые влияют на интенсивность износа и срок функционирования печи: качество огнеупоров и строительных работ, характер технологич. процесса и пригодность конструкции печи, эксплуатация, обслуживание, контроль и уход за печью. Основным недостатком печи является усадка подовых плит и появление между ними трещин. Испытания показали, что усадка плит зависит от качества применяемого материала. Типы подовых плит должны выбираться с учетом т-ры осветления стекломассы. Указывается на необходимость соблюдения сроков планово-предупредительных и капитальных ремонтов печи и на роль технич. контроля в период реконструкции печи. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 64126. О. Брыкин

22174. **О высоте пламенного пространства стекловаренных печей. Захариков Н. А., Мазаева О. Д.,** Стекло и керамика, 1957, № 9, 6—12

Приводятся результаты исследования теплообмена на эксперим. установке, отапливаемой газом, с подъемным плоским сводом и калориметрами на поду. В печах с не лимитированной т-рой кладки и высокой т-рой тепловоспринимающей поверхности (напр., стекловаренные ванные печи) понижение высоты свода всегда увеличивает теплопередачу и повышает экономичность их работы. В высокотемпературных печах с лимитированной т-рой кладки (напр., в мартеновских) присутствие слоя охлажд. газов под факелом или некоторое увеличение высоты свода может иметь положительное значение. Однако в существующих конструкциях стекловаренных ванных печах преимущества высоких сводов не используются, так как они не приспособлены к сжиганию большего кол-ва топлива и горелки не обеспечивают жесткого настильного факела. Даются рекомендации по получению высокопроизводительной ванной печи для варки стекла. М. Степаненко

22175. **Исследования пламени. Методы и результаты. Гюнтер** (Untersuchungen an Flammen — Verfahren und Ergebnisse. Günther Rudolf), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 11, 417—426 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор исследований процессов движения газовых потоков в пламени сименс-мартеновской печи, а также в стекловаренных печах, на основании работ, проделанных в Германии, Англии, Японии и России. Библ. 44 назв. В. Кречмар

22176. **К вопросу газификации торфобрикетов на стекольных заводах. Филиппов Н. В.,** Позин Б. Л., Стекло. Информ. бюл. Ин-та стекла, 1957, № 2 (96), 32—34

Рассматривается экономич. целесообразность частичной замены кускового торфа торфяными брикетами. Доказывается технико-экономич. эффективность на примере строительства мощной торфобрикетной ф-ки на 80—100 тыс. *т* брикетов в год на одном из торфяных массивов для обслуживания нескольких

крупных и мелких стеклозаводов района; стоимость ф-ки окупается в течение 4—5 лет. М. Степаненко

22177. **Сравнительные эксперименты по сжиганию топлива в стекловаренных печах. Джэк, Ричардсон** (Fuel trials of two glass melting furnaces. Jack H. R. S., Richardson D. A.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 195, 173—187, 232. Discuss., 188—192 (англ.)

Измерения проводились на двух больших ванных печах (П) аналогичной конструкции, отапливаемых генераторным газом и служащих для выработки листового стекла; при этом одна П испытывалась в середине кампании, а другая — перед капитальным ремонтом. Цель измерения заключалась в определении кол-ва и распределении тепла в отдельных частях опытной установки и установлении уд. расхода топлива. П работали в условиях нормального производственного режима и с постоянной выработкой. Испытание проводилось в течение трех периодов продолжительностью две недели каждый. Описывается схема опытной установки с обозначением мест измерения и взятия проб. Приводятся таблицы для газогенератора и П с подробным указанием контролируемых показателей и способов измерения. Предлагаются диаграммы теплового баланса опытной установки. Рассматриваются причины погрешностей в материальном балансе. Исследование газа, прошедшего через регенераторы, обнаружило присутствие свободного углерода в дымоходах горелок. Библ. 25 назв. В. Роговцев

22178. **Влияние различных шамотных масс на физические свойства горшков для оптических стекол. Часть IV. Изучение горшков, применяемых для варки оптического стекла. Оно** (シヤモツト種類差の光學ガラス坩堝素地の物理的諸性質に及ぼす影響. 光學ガラス熔融用坩堝に關する研究.第4報.大野正夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 737, 104—122 (японск.; рез. англ.)

Изучались свойства материала для стекловаренных горшков, который приготовлялся из 40 ч. связующих, состоявших из равных кол-в различных глин и каолина, и 60 ч. различных шамотных (Ш) масс. Получены следующие результаты: 1. При т-ре обжига шамота добавленный Al_2O_3 слабо спекался с каолином, добавленный кварцит способствовал спеканию только при высокой т-ре, но заметное спекание имеет место при низкой т-ре в смеси шамота и полевого шпата (ПШ). 2. Кол-во H_2O (I), необходимой для сообщения текучести шликеру, возрастает линейно с абсорбцией I Ш. Кол-во I во время усадки при сушке этих шликеров остается почти постоянным независимо от сорта Ш и т-ры обжига. 3. Установлена гиперболич. зависимость между объемным весом высушенных и обожженных Ш. 4. Ш, приготовленный из каолина с 5% кварцита и ПШ, смешанный со связующим материалом и обожженный при высокой т-ре, давал более плотный черепок, чем с 10% ПШ. Черепок получался более плотным, когда для приготовления Ш или связующего в-ва брали смесь из 4 видов глины, или чем в случае, когда Ш готовили только из одной глины. 5. Устойчивость к растрескиванию определялась при двух т-рах, соответствовавших загрузке шихты в горшок и выемке горшков со стеклом из печи. Добавление ПШ к сырой глине для приготовления Ш уменьшает устойчивость к растрескиванию, в то время как добавка глинозема или кварцита несколько повышает это свойство. 6. Устойчивость к растрескиванию зависит от физ. свойств зерен Ш. 7. Горшковый бой, многократно применявшийся в виде Ш после быстрого или медленного охлаждения, не давал более плотных черепков, чем Ш, приготовленные из одной глины. Различия в характере охлаждения горшка не отражались на качестве полученных черепков. 8. Плотные, но устойчивые к растрескиванию черепки могут быть легко получены путем выбора соответствующего Ш. Часть III см. РЖХим, 1957, 75074. И. Михайлова

22179. **Смачивание, электрический потенциал и разъедание в системах огнеупор — стекломасса. Йонг** (Bevochtiging, elektrische potentiaal en aantasting bij systemen gevormd door vloeibaar glas en vuurvast materiaal. Jong J. de), Chem. weekbl., 1957, 53, № 39, 517—524 (гол.; рез. англ.)

Исследование разъедания огнеупоров типа SiO_2 — Al_2O_3 стеклами состава (вес.%): I — SiO_2 69,5, CaO 7,8, Al_2O_3 4,2, B_2O_3 1,4, $Na_2O + K_2O$ 16,1 и II — B_2O_3 36, Al_2O_3 27, BaO 27, MgO 10, показало отсутствие зависимости степени разъедания от краевого угла и электрич. потенциала на границе стекломасса — огнеупор. С увеличением содержания Al_2O_3 в огнеупоре разъедание уменьшается. Пористость увеличивает степень разъедания, которое было наименьшим у плотно спекшегося огнеупора. К. Герцфельд

22180. **О приэлектродном слое стекла в стекловаренных электрических печах. Манвелян М. Г., Мелик-Ахназарян А. Ф., Костанян К. А., Налчаджян С. О.,** Изв. АН АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 4, 53—60 (рез. арм.)

Для проверки существования в стекломассе около охлаждаемых электродов (Э) «гарниссажа» — холодной пленки стекла (в которой наблюдается падение напряжения до 30%) производились опыты в двух полупромышленных печах электроварки стекла Химического ин-та АрмССР. Размеры Э 600×400×200 *мм*, сила тока ≈ 600 *а*, охлаждение воздушное, т-ра наружной стороны ≈ 860°, т-ра стекломассы на расстоянии от рабочей поверхности Э 1—2 *см* 1210°, 10 *см* 1270°. Потери тепла через охлаждающий воздух и излучение 7800 *ккал/час*. Падение напряжения в приэлектродном слое изучалось с помощью спец. сконструированного прибора. Проверка показала отсутствие «гарниссажа». Конц-ия Fe_2O_3 одинакова в основной массе стекломассы и в слоях стекла около Э, что также подтверждает отсутствие «гарниссажа». Авторы считают нецелесообразным для уменьшения коррозии стекломассой применять усиленное охлаждение Э, вызывающее большие потери тепла. Рекомендуется применять для Э жароупорные и химически стойкие по отношению к стекломассе материалы. А. Полинковская

22181. **О влиянии состава и температуры стекломассы на процесс формования изделий, вырабатываемых автоматом ВС-24. Кутуков С. С.,** Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1957, сб. 5, 77—88

Изучались скорости твердения и кристаллизации 2 типичных составов стекол для формования стаканов (составы приведены). Определялись кол-во и характер брака при формовании. Выявлено, что при снижении процента MgO скорость твердения уменьшается и качество изделий повышается (понижается процент брака из-за разностенности и неравномерности заливки дна). Уменьшение содержания MgO ниже 1,6—1,8%, однако, нецелесообразно, так как при этом возрастает скорость кристаллизации стекломассы (С) и ухудшаются ее формовочные свойства. Исследование показало, что при снижении т-ры поверхностного слоя С в боте (на глубине 5 *мм*), составляющей обычно 1060—1070° на 10° и 20—25°, значительно повышается кол-во недодутых изделий, брак из-за разнотолщинности и плохо сформованного ранта и др. Отрицательно сказывается на процессе формования неравномерное распределение т-ры на поверхности С. Тепловое равновесие (при прочих нормальных условиях) устанавливается примерно через 15—20 мин. после пуска машины.

А. Полинковская

22182. **Обесцвечивание стекла. Скорняков М. М.,** Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-та стекл. волокна, 1957, сб. 5, 64—77

Изучено влияние $NaNO_3$, As_2O_3, Sb_2O_3 и др. хим. обесцвечивателей, а также содержания B_2O_3 и Al_2O_3 на светопоглощение (СП) и цветной оттенок (ЦО) стекол состава (в вес.%): SiO_2 74,0, CaO 8,5, Na_2O 16,5 и K_2O 1,0. Установлено, что с увеличением кол-ва $NaNO_3$ в шихте (0—16,5%) СП и ЦО стекла уменьшаются; добавка 0,1% As_2O_3 и 0,1% Sb_2O_3 еще более их снижает. Дальнейшее повышение кол-ва As_2O_3 и Sb_2O_3 при содержании в стекле $\sim$0,05% Fe_2O_3 не улучшает обесцвечивания. Добавка кремнефтористого Na и замена SiO_2 на B_2O_3 и Al_2O_3 (в кол-ве 1,2 и 3%) при содержании в шихте 5,5% $NaNO_3$, 0,1% As_2O_3 и 0,5% Sb_2O_3 также не изменяют СП и ЦО. Предположено, что с увеличением процента $NaNO_3$ в шихте уменьшается кол-во FeO и Fe_2O_3 и увеличивается Fe_3O_4; добавка As_2O_3 и Sb_2O_3 повышает процент Fe_2O_3 и Fe_3O_4 за счет уменьшения FeO. Оптимальным составом обесцвечивателя является (в вес.%): $NaNO_3$ 1, As_2O_3 0,1, Sb_2O_3 0,3 и марганцевокислого K 0,05. Этот состав обеспечивает (при содержании в стекле 0,05% Fe_2O_3 и 0,0005% Cr_2O_3) СП $\sim$2% на 1 *см* и очень слабый зеленоватый ЦО (при толщине стекла 10 *см*); процесс варки ускоряется на 2—3 часа. А. Полинковская

22183. **Смачивающая способность стекла и прочность спаев стекло — металл. Вейсс** (Benetzungseigenschaften und mechanische Festigkeit bei Glas-Metall — Verschmelzungen. Weiss Werner), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 10, 386—392 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось смачивание платины, молибдена и вольфрама стеклами различного состава в окислительной и восстановительной атмосфере при 1300°, а также зависимость прочности сцепления стекла (С) и платины от угла смачивания и поверхностного натяжения С. Смачиваемость определялась в электрич. трубчатой платиновой печи под вакуумом. Стеклянный шарик диам. 2,5—3,0 *мм* помещали на металлич. пластинку 1,0 × 1,0 *см*, и его растекание наблюдалось путем проектирования на экран; установлено, что угол смачивания оставался постоянным после выдержки 0,5—10 час. Точность определения угла смачивания ± 3°. Металлич. пластинки тщательно очищали перед опытом. Состав исходного С (в мол.%): $SiO_2 + Na_2O$ 80; B_2O_3 18; Al_2O_3 2. В дальнейшем SiO_2 замещался на K_2O, Li_2O, MgO, CaO, BaO, Al_2O_3. Опыты показали, что R_2O и RO улучшают смачиваемость С всех трех металлов; R_2O_3 при содержании до 20 мол.% ухудшает смачиваемость, при большем кол-ве его — смачиваемость снова улучшается. Смачивание происходит лучше в окислительной атмосфере. Между смачивающей способностью и поверхностным натяжением С не наблюдается зависимости. Сцепление между С и платиной (в окислительной атмосфере) тем прочнее, чем меньше угол смачивания и чем выше поверхностное натяжение С. А. Полинковская

22184. **Развитие производства и применение стеклянного волокна. Дейвис** (The development and use of glass fibres. Davies A. Hudson), J. Roy. Soc. Arts, 1957, 105, № 5002, 437—455 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 58213.

22185. **К идентификации минеральных волокон. Бобет, Мюллер** (Zur Identifizierung anorganischer Faserstoffe. Bobeth Wolfgang, Müller Ulrich), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 11, 497—504 (нем.; рез. англ., русск.)

Минеральные волокна с помощью микрофотографии, двойного лучепреломления, показателя преломления и явлений люминесценции идентифицируются большей частью в неудовлетворительной степени. С помощью микрохим. методов с применением H_2SO_4 и HF в различных конц-иях удается определить минер. волокна столь полно и быстро, что возможно разработать таблицу для определения всех видов минер. волокон. В. Уфимцев

22186. **Завод Фибривер.**— (Visite à l'usine Fibriver.—), France-inds, 1956, 3, № 17, 35—37, 39 (франц.)

Во Франции производится более 35 марок стеклянного волокна. Описывается организация произ-ва этого волокна и стеклянных шариков, применяемых в качестве сырья на других з-дах стекловолокна. Хорошее качество продукта обеспечивается точной дозировкой компонентов и высокой степенью автоматизации произ-ва. З. Хаимский

22187. **Использование окиси алюминия для получения искусственных драгоценных камней. Процесс термического разложения аммиачных квасцов. Окада, Кувасима** (人造宝石原料アルミナの研究. ミョウバンの熱分解過程. 岡田辰三, 桑島謙臣), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1301—1304 (японск.)

22188. **Поверхностное натяжение легкоплавких глазурей. Кукурс** (Stiklu un glazuru virsmas spraigums. I. Pētījumi par stiklu virsmas spraigumu. Kukurs O.), LatvPSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 8, 143—159 (лат.; рез. русск.)

Коэф. поверхностного натяжения σ Pb, B, бессвинцовых и безборных глазурей в интервале т-р 900—1100° больше, чем у обычных стекол и имеет отрицательный знак. Fe_2O_3 увеличивает σ расплавленных фритт (связь между кол-вом Fe_2O_3 и σ непропорциональна). При введении окиси Mn дополнительно к составу фритты X-278 σ последней не меняется. Уменьшение σ наблюдается при эквимолярном замещении Na_2O на MnO; σ увеличивается пропорционально кол-ву SiO_2 в глазури. В интервале т-р 950—1100° σ глазурей понижается пропорционально кол-ву PbO. В присутствии TiO_2 σ прозрачных глазурей снижается. В присутствии Cr_2O_3 σ глазури повышается при т-ре ниже 1000°; при более высоких т-рах σ уменьшается, σ многокомпонентных бессвинцовых и безборных глазурей в интервале т-р 1000—1150° выше чем у обычных стекол; σ расплавленных глазурей не зависит от продолжительности помола фритт. Библ. 37 назв. И. Михайлова

22189. **Возможность использования остатков жидкого золота. Бирбрауэр** (Verwendungsmöglichkeiten für Glanzgold-Reste. Bierbrauer Gebhard), Keram. Z., 1957, 9, № 9, 497—498 (нем.)

Высохшие остатки жидкого золота во флаконе, на пробке и расправочном стекле могут быть эффективно использованы. При растворении их в скипидаре до соответствующей консистенции и последующем пропитывании ангоба после обжига можно получать разной силы пурпуровые окраски. Можно также пропитывать им утильный черепок и получать затем подглазурные розово-пурпуровые окраски. Золотые остатки можно использовать для получения пурпуровых и красно-коричневых майоликовых красок, а также люстров. С. Туманов

22190. **Золочение средневековых глазурованных изделий строительной керамики в Венгрии. Дума** (Középkori mázas épületkerámiák aranyozása Magyarországon. Duma György), Építőanyag, 1957, 9, № 4, 204—211 (венг.)

22191. **Анализ или синтез? Йохман** (Analyse oder Synthese? Jochmann Fritz), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 17, 416—417 (нем.)

Автор обращает внимание на то обстоятельство, что при изготовлении эмалей из сырых материалов имеет место разница между анализом и синтезом. Хим. поведение в сплавах фторсодержащих материалов, как, напр., криолита и кремнефтористого натра, не отвечает их ф-ле. $3NaF \cdot AlF_3$ распадается на NaF и AlF_3, последний же переходит в Al_2O_3, а освобождающий F_2 связывается с Na или Ca, вызывая тем самым сильное глушение эмали. См. также РЖХим, 1957, 31521. С. Туманов

22192. **Сцепление эмали и изменения структуры серого чугуна.** Хаутман (Emailhaftung und Gefügeumwandlungsverhalten von Grauguß. Hauttmann A.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 8, 63—71 (нем.)

Прочность сцепления эмали с чугуном определялась на разрывной машине по величине нагрузки, необходимой для отрыва друг от друга образцов Т-образной формы после совместного обжига при данной т-ре. Определялось влияние т-ры, состава и способа подготовки чугуна, условий хранения и др. Результаты представлены в форме кривых, характеризующих наиболее вероятные величины сцепления. Величина сцепления в зависимости от условий составляет от 0 до 120 *кг/см²*. Чугун с содержанием Si ~2,2% дает наименьшие величины прочнос и сцепления, с увеличением содержания Si прочность сцепления возрастает. Благоприятно влияет упрочнение чугуна. Положительно сказываются добавки в грунт окиси кобальта 0,05—0,10%. М. Серебрякова

22193 К. **Научное исследование в стекольной промышленности.** (Сб. н.-и. работ в стекольной пром-сти). (Věda a výzkum v průmyslu sklářském. Sb. výzkum. prací v prům. sklářském. R. 2.— 1956. Praha, SNTL, 1957, 104 s., il., 12,40 Kčs) (чешск.; русск., нем.)

22194 П. **Термический способ обработки стеклянных изделий** (Procédé pour le traitement thermique des objets en verre) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits chimiques de Saint — Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1117631, 24.05.56

Предлагается способ термич. обработки всего стеклянного изделия или его части при различных температурных режимах и рассматривается возможность регулирования термич. обработки (Т). Нанесением покрытия на изделие создается возможность влияния на условия теплообмена его поверхности с внешней средой, а после проведения Т с изделия снимают покрытие. Различная степень закалки изделия достигается выбором материала для покрытия, которое должно быть одновременно проводником и отражателем. Это достигается смешением в определенных пропорциях отражающих и поглощающих в-в. Такие покрытия наносятся различными способами: кисточкой, пистолетом-распылителем и др. Применяемые в-ва не должны реагировать со стеклом при Т и должны легко сниматься после окончания операции. Для этой цели можно применять сажу, тальк, кизельгур, слюдяную крошку, металлич. порошок и т. п. С. Иофе

22195 П. **Стекло, пропускающее ультрафиолетовые лучи.** Цуцуи (紫外線透過硝子. 筒井康夫)[松下電子工業株式會社, Мацусита Дэнси Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7223, 10.10.55

Для этой цели применяются стекла, содержащие (в %): SiO_2 61—67, Al_2O_3 1—3, B_2O_3 5—8, окислы двухвалентных металлов 5—13 (напр., Ba, Ca, Mg), окислы щел. металлов 16—20. Плавка производится в обычных стеклоплавильных печах или в спец. тиглях. Примерный сост. в (в %): SiO_2 64, Al_2O_3 2, B_2O_3 8, CaO 8, K_2O 12 и Na_2O 6. Из этого стекла изготовляются ртутные лампы; оно пропускает УФ-лучи длиной 2537 А. В. Зломанов

22196 П. **Приспособление и способ шлифовки линзовых заготовок.** Сейферт (Overlay for and method of grinding lens blanks. Seifert William C.) [Donald W.]. Пат. США 2752738, 03.07.56

Описывается приспособление для шлифовки стеклянных линз, состоящее из спец. держателя и шаблона, между которыми закрепляется стеклянная заготовка; в зазоры между обрабатываемой заготовкой и деталями приспособления вносится абразивный материал. А. Леонов

22197 П. **Улучшение качества электропроводящих материалов.** Лайтл (導電性物品の 良. ウイリアム, オー ランド. ライトル) [ピッツバーグ, プレート, グラス, コンパニー, Pittsburgh Plate Glass Co.]. Японск. пат. 4937, 18.07.55

На прозрачное стекло или какой-либо жароупорный материал наносят покрытие из какого-нибудь прозрачного электропроводного материала. Берут р-р, состоящий из (в вес. ч.) 100 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, воды 10 солянокислого фенилгидразина 2,5. 0,5 *мл* этого р-ра наносят на стеклянную пластинку размером 15 × 15 *см* и толщиной 2 *мм*, предварительно нагреваемую в электропечи 2,25 мин. при 615°. После того как вся площадь стеклянной пластинки покрыта ровным слоем р-ра, ее охлаждают, промывают водой и полируют. Помимо солянокислого фенилгидразина могут быть использованы и другие р-рители для $SnCl_4$, как напр. метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол, изобутанол, изоамиловый спирт, циклогексанол, дипентен, карбитолацетат, целлозальв, ацетат, бутилкарбитол и др. М. Гусев

22198 П. **Получение стекла для стеклянных электродов, применяемых для измерения pH растворов.** Суга (水素イオン濃度測定用硝子電極の硝子の製造法. 須賀長市). Японск. пат. 6681, 20.09.55

Для этой цели получают стекло хим. состава (в %): SiO_2 67,7, Li_2O 14,5, BaO 17,8. Электрич. сопротивление такого стекла (при 25°) $130 \cdot 10^6$ *ом*, э. д. с. 60,0 *мв* pH (при 30°). Хим. состав стекла может колебаться в пределах (в %): SiO_2 66—68, Li_2O 15—18, BaO 14—19. Такое стекло обладает высокой механич. прочностью и хим. устойчивостью. Электроды из этого стекла могут применяться для измерения pH высокощелочных р-ров в пределах 10—14 с точностью ±0,02. В. Зломанов

22199 П. **Способ и приспособление для проплавления отверстий в стекле, кварце и колбах для электрических ламп** (Sätt och anordning att åstadkomma hål i föremål av glas eller kvarts, jämte hölje för elektriska lampor med sådant hål) [K. W. H. Heider]. Швед. пат. 156153, 18.09.56

Способ проплавления отверстий в стеклянных или кварцевых изделиях отличается тем, что отверстия проплавляют вращающейся раскаленной иглой из тугоплавкого металлич. сплава, напр. W-сплава, причем острие иглы прижимают к стеклу, пока стекло не размягчится и игла не пройдет через размягченное стекло. Впаивание проводников в колбы для электрич. ламп производят через отверстия, сделанные описанным способом. К. Герцфельд

22200 П. **Боросиликатное стекло для электронных и электрических ламп.** Абэ (管球用硅硼酸ガラス. 安部俊夫) [東京芝浦電氣株式會社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 641, 4.02.54

Предлагается в составе боросиликатного стекла для электронных и электрич. ламп в обычном боросиликатном стекле, содержащем 4—6% окислов щел. металлов, 5,5—7,5% PbO и Al_2O_3 > 1%, уменьшить содержание Al_2O_3 до 0,8—0,2%. Уменьшение кол-ва Al_2O_3 до указанных выше пределов снижает коэф. ли-

нейного расширения с $41 \times 10^{-7} - 39 \times 10^{-7}$ (у обычных боросиликатных стекол) до 35×10^{-7} и т-ру трансформации до 440—455°, повышает т-ру размягчения до 640—650° и значительно снижает брак стекла, имеющий место при произ-ве ламп в результате образования закалочных трещин. В. Зломанов

22201 П. **Способ нанесения рельефных рисунков на поверхность стекла** (Procédé pour produire un dessin en saillie sur une surface vitreuse) [Graphire Corp.]. Франц. пат. 1118417, 6.06.56

Способ нанесения рельефного рисунка на поверхность стекла (С) осуществляется с помощью пистолета, разбрызгивающего пасту из керамич. плавня с летучим связующим. Плавень нагревается до т-ры ниже точки размягчения С. В состав пасты входит драгоценный металл, напр. колл. Au. После термич. обработки и удаления летучей связки Au остается на поверхности С в виде рельефного рисунка. Ст. Иофе

22202 П. **Способ соединения двух листов стекла с образованием между ними герметической полости** (Procédé pour accoupler deux feuilles de verre en ménageant entre elles un espace creux) [Pirelli (Societa per Azioni)]. Франц. пат. 1109037, 20.01.56

Патентуется способ получения герметически закрытого пространства между двумя параллельными листами стекла, состоящий в том, что по всему периметру стеклянного листа накладывается лента, состоящая из двух слоев: каучука с добавками смолы, обладающего сильной адгезией к стеклу, и обычного каучука. Для более прочного соединения необходимо применять подогрев и давление, что осуществляется посредством горячей жидкости, оказывающей равномерное давление на собираемую систему. Ст. Иофе

22203 П. **Способ и аппаратура для изготовления изделий из стекла и подобных ему материалов с нанесением на них покрытия** (Procédé et machine pour la fabrication de pièces en verre et matériaux similaires pourvus d'un revêtement) [Soc. des Cristalleries et Verreries Réunies de Chois y-le Roi]. Франц. пат. 1117617, 24.05.56

Патентуется способ изготовления труб или других изделий из стекла или аналогичного материала с непрерывным нанесением покрытия на внутреннюю поверхность трубы по мере ее изготовления. При этом используют высокую т-ру, необходимую для формования изделия и расплавления материала для покрытия. На горячую поверхность трубы направляется струя воздуха и материал покрытия под давл. 2 *кг/см²* (частицы диам. 0,34—0,12 *мм*). Аппаратура включает приспособления для формования стеклянной трубы и для нанесения покрытия в расплавленном состоянии. В формующем приспособлении имеется вращающаяся оправка, через которую подается сжатый воздух. Ст. Иофе

22204 П. **Предварительная обработка стеклянного волокна. Вата** (ガラス繊維の後處理法. 和田三郎) [日本フイッシングダックル株式會社, Нихон фуиссингу даккуру кабусики кайся]. Японск.пат. 7943, 29.10.55

Для повышения адгезии стеклянного волокна к смоле и увеличения его прочности вначале обрабатывают его р-ром CrO_3 или р-рами солей хромовой к-ты. Для этого к разб. р-ру CrO_3 или к р-рам солей хромовой к-ты добавляют разб. р-р неорганич. к-ты (напр., H_2SO_4 или фосфорной) или какой-либо органич. к-ты (напр., щавелевой). В полученный р-р погружают стеклянное волокно или стеклоткань из щел. или бесщел. стекла (С) или же наносят этот р-р на поверхность С. Затем стекловолокно или ткань промывают водой и сушат, после чего обрабатывают смолой. В результате этого значительно возрастает адгезия смолы к стекловолокну, увеличиваются его механич. прочность и теплостойкость С и улучшается электропроводность. В. Зломанов

22205 П. **Состав для склеивания стекол. Цудзи, Цукада, Комэмура** (硝子接着劑. 辻維夫, 塚田知道, 米村健) [東京芝浦電氣株式會社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 8193, 11.12.54

Для склеивания берется смесь из фенольной и сосновой смол и щеллака с добавой 0,25—0,5% «силасана», в качестве наполнителя берется измельченный камень; в результате получают состав с высокой гидрофобностью. Термином «силасан» автор называет кремнийорганич. соединения, получаемые при воздействии вторичного амина на хлорсиланы алкиловой или ариловой группы. Примерный состав (в ч.): резола 7,2, щеллака 2,5, сосновой смолы 2,1, измельченного камня 82,0 и денатурированного спирта 6,2. К этой смеси добавляют 5%-ный р-р «силасана» в бензоле и нагревают 80 сек. при 155°. Электрич. лампы, колбы которых укреплены на цоколях при помощи этой смеси, после 40—120-минутного пребывания в кипящей воде выдержали испытания на 100%, после 200 мин. на 80% и после 280 мин. на 50%. В. Зломанов

22206 П. **Способ производства глазурованных керамических изделий. Снодди** (Method of producing glazed ceramic objects. Snoddy John H.) [Malinite Corp.]. Пат. США 2741008, 10.04.56

Патентуется способ произ-ва керамич. посуды, основанный на тщательной обработке керамич. массы, состав компонентов которой находится в определенном мол. соотношении. Кроме того, состав покрывающей глазури сходен по составу с массой: она плавится при той же т-ре, имеет высокое поверхностное натяжение, что способствует хорошему выделению газов при обжиге и предотвращает образование различных дефектов: пузырей, вздутий и т. п. Обжиг изделий производится один раз после нанесения глазури. Материалы подбираются таким образом, что после обжига масса имеет следующее мол. соотношение компонентов: 1,0 NaKO, 2,0—8,0 MgO, 1,0—3,5 Al_2O_3 и 8,0—22,0 SiO_2. Приводится состав глазури. Указывается, что состав глазури свободен от фосфора или P_2O_5. Если глазурь наносится на пористый черепок, то в ее состав рекомендуется вводить окись циркония или силикат циркония в кол-ве 8—24% по весу. Мол. ф-ла глазури: 1,0 RO, 0,18—0,35 Al_2O_3, 1,8—3,5 SiO_2 и 0,2—0,7 B_2O_3. В. Кочегаров

22207 П. **Способ получения на металлических, особенно на железных изделиях, кристаллических мерцающих типа хром-авентюриновых стекол эмалевых покрытий. Рикман, Рикман** (Verfahren zur Herstellung von kristallin schimmernden Emailüberzügen nach Art der Chrom-Aventuringläser bzw. Glasuren auf Gegenständen aus Metall, insbesondere Eisen. Rickmann Ernst, Rickmann Fritz) [Dr. Rickmann und Rappe]. Пат. ФРГ 955281, 3.01.57

Способ состоит в добавлении в мельницу перед концом помола прозрачной, незаглушенной эмали 2% (от веса сухой эмали) грубокристаллич. окиси Cr. Эмаль наносится обычным порядком, обжигается и охлаждается. Готовое эмалевое покрытие получается известного хромавентюринового стекла. Кол-во добавляемой окиси Cr может лежать в пределах 0,1—4%. С. Туманов

22208 П. **Способ получения химически, механически и термически стойких изолирующих эмалей. Вагнер** (Sätt vid tillverkning av emaljer med stor mekanisk, kemisk och termisk motståndsförmåga och god isoleringsförmåga. Wagner A. R.) [Svenska Flygmotor AB]. Шведск. пат. 154654, 29.05.56

Способ получения эмалей с высокой хим., механич. и термич. стойкостью, отличающийся тем, что приготовляют фритту, содержащую 1—90%, лучше 5—50%

MgO или соответствующее кол-во соединения, превращаемого при обжиге в MgO, напр., $MgCO_3$, 1—30% асбеста, 1—50% содового шлака, а также иные компоненты, входящие в состав обычных эмалей; к такой фритте, после ее помола, добавляют до 20% асбеста. Содовый шлак — технич. отход состава (в %): SiO_2 36, Al_2O_3 12, CaO 10, MgO 10, Na_2O и K_2O 32. Пример состава фритты (в %): полевого шпата 20—15, каолина 20—15, MgO 30—41, плавикового шпата 12—18, содового шлака 18—10, CoO 0,01—0,5, NiO 0,01—1,0, асбеста 1—3. Назначение эмалей — покрытие частей газовых турбин. К. Герцфельд

22209 П. **Процесс эмалирования стали.** Уайтхаус, Кендалл, Голар (Process of enameling steel. Whitehouse Irving P., Kendall Fred E., Golar Paul) [Republic Steel Corp.]. Пат. США 2748000, 29.05.56

Сталь для безгрунтового эмалирования подготавливают путем удаления с поверхности слоя металла толщиной ~0,002 *мм* и нанесения электролитич. или контактным способом слоя Ni толщиной ~0,0002 *мм*. Для этого изделия обезжиривают, травят в 22%-ном р-ре HNO_3 при 70° в течение 10 сек., затем промывают и травят в 10—20%-ном р-ре H_2SO_4 при 71—82° в течение 10 сек. После тщательного промывания на изделие наносят слой Ni из р-ра, содержащего (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 250, $NiCl_2$ 50, H_3BO_3 40. Т-ра р-ра 50—70°, pH 3—5, плотность тока 0,66 *а/см²*. Изделия промывают и сушат в токе горячего воздуха. М. Серебрякова

См. также: Развитие науки о стекле за 40 лет 20258

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

22210. **Ионизационный метод рентгеноструктурного анализа в исследовании строительных материалов.** Коновалов П. Ф., Волконский Б. В. В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 65—71

Разработана ионизационная рентгеноструктурная установка (ИРУ), позволяющая снимать рентгенограмму за 15 мин. ИРУ оборудована высокотемпературной платиновой печью, позволяющей снимать рентгенограммы при т-рах до 1500°. В качестве источника рентгеновских лучей использовалась рентгеновская трубка типа БСВ-4 с медным анодом. ИРУ смонтирована на базе рентгеновского гониометра. Рентгеновская радиация после газового усилителя и электрометрич. усилителя подается на зеркальный гальванометр и записывается на фотобумаге. С помощью ИРУ были исследованы полиморфные превращения двухкальциевого и трехкальциевого силикатов и процессы их гидратации. Установлены следующие границы существования полиморфных модификаций C_2S: до 760° — γ-модификация, 760—900° — β-модификация 900—1230° — β'-модификация, 1230—1420° — α'-модификация, выше 1420° — α-модификация. При исследовании продуктов гидратации четко выраженной кристаллич. решетки каких-либо новообразований силикатов кальция на рентгеноионизационных кривых не наблюдается, причем это относится ко всем срокам гидратации. Б. Варшал

22211. **Применение полиорганосилоксанолов для повышения водостойкости строительных материалов.** Воронков М. Г., Долгов Б. Н., Шабарова З. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1221—1227

Для повышения водостойкости строительных материалов их поверхности покрываются 3—5%-ным р-ром полиорганосилоксанолов (П) в органич. р-рителях. Образующаяся после испарения р-ра гидрофобная пленка увеличивает срок службы материалов. При гидрофобизации поры материала не закрываются, в связи с чем почти не меняется скорость прохождения через материал паров. Расход П на 1 *м²* обрабатываемой поверхности составляет 150—500 *мл*. При большей конц-ии р-ров П, а также их смешении с пигментами, возможна полная закупорка пор поверхностного слоя и создание водо- и газонепроницаемой пленки, являющейся химически-, термически- и атмосферостойкой. Приводятся результаты опытных покрытий цементных растворных и бетонных образцов, глиняного кирпича и цементно-известково-песчаных образцов. Описывается метод получения П. Г. Копелянский

22212. **О развитии известковой промышленности.** Тарасенко М. С., Механиз. трудоёмких и тяж. работ, 1957, № 10, 38—41

22213. **Обжиг извести в порошкообразном состоянии.** Роса, Петр, Шмагел (Pálení vápna v práškovém stavu. Rosa J., Petr V., Šmahel I.), Stavivo, 1957, 35, № 7, 259—265 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описан опыт обжига извести во вращающихся печах с теплообменником. Производительность печи 100 *т* в сутки, расход теплоты 900—1000 *ккал* на 1 *кг* обожженного продукта. Е. Стефановский

22214. **Экономия топлива в известковообжигательных шахтных печах при применении специальных «теплоносителей».** Эйген (Brennstoffersparnis durch Verwendung von Wärmeträgern im Kalkschachtofen. Eigen H.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 8, 324—329 (нем.; рез. англ., франц.)

Термический к. п. д. известковообжигательной шахтной печи может быть повышен при применении так называемых «теплоносителей», представляющих собой пустотелые огнеупорные камни, в пустоты которых заложены мотки стальной проволоки. Е. Штейн

22215. **Влияние некоторых добавок и зернового состава смесей на процесс диссоциации известняка.** Бабин П. Н. КазССР Гылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР, Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 3, 70—77 (рез. каз.)

При диссоциации известняка протекают одновременно р-ции между CaO и SiO_2. Скорость р-ции зависит от соотношения компонентов в смеси и от активности кремнекислородного иона. На термограмме эти процессы отмечаются только при очень больших кол-вах добавки, когда тепло, выделяющееся при силикатообразовании, становится соизмеримым эндотермич. эффекту диссоциации известняка. М. Маянц

22216. **Значение пара высокого давления в производстве силикатных изделий.** Боженов П. И., Суворова Г. Ф., Петренко З. М. В сб.: Строит. материалы. Л., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 40—49

Исследовалось влияние режима гидротермальной обработки известково-песчаных изделий (ИПИ) при давлениях водяного пара до 300 *атм*. Показано, что наибольшее значение в формировании прочности ИПИ играет время спуска давления. При повышенном давлении ускоренный подъем давления и замедленный спуск исключают необходимость выдержки при максим. давлении. Это позволяет значительно сократить время гидротермальной обработки. Для исследования полученных ИПИ был использован дифференциальный термич. анализ (ДТА). Из полученных эффектов характерными являются эндотермич. эффект при 640—750°, свидетельствующий о дегидратации гидросиликатов кальция (ГСК): экзотермич. эффект при 800—850° рассматривается

как результат рекристаллизации безводн. гидратов. Изучение с помощью ДТА показывает, что в изученном диапазоне режимов автоклавной обработки ИПИ происходит полное связывание извести с кремнеземом. Новообразования — ГСК разного состава, возникающие при обработке паром до 25 *атм*, образуют гелевую структурную составляющую, эндотермич. распад которой происходит при 100—400°. Образующиеся кристаллич. продукты дегидратируются при 620—740°, а рекристаллизация обезвоженных ГСК сопровождается значительной экзотермич. р-цией при 800—850°. Прочность ИПИ зависит от структуры и кол-ва новообразований и соотношения гелевой и кристаллич. структурных составляющих. Низкотемпературная обработка (10 *атм*) приводит к преобладанию гелевой фазы, а высокотемпературная (25 *атм*) — к преобладанию гидросиликатов кристаллич. структуры. Использование водяного пара высокого давления в произ-ве ИПИ позволяет значительно сократить цикл запаривания. Б.Варшал

22217. **Стеновые блоки на извести-кипелке. Фальков И. А.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 209—223

Предложена технологич. схема произ-ва известково-глинопесчаных изделий, включающая в себя вибропомол извести-кипелки, гипса и подсушенной глины и тепловлажностную обработку отформованных блоков при т-ре 100°. Блоки, изготовленные по этой схеме, имеют прочность до 45 *кг/см²* и выдерживают 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания. М. Маянц

22218. **Вяжущие материалы на базе вибропомола кабардинских пумицитов. Олененко К. П.**, Сб. техн. информ. Саратовгипрогорсельстрой, 1957, июнь, 36—42

Описывается технологич. схема изготовления известково-пумицитового цемента, основанная на совместном вибропомоле пумицита и негашеной комовой извести. В схеме для сушки пумицита использованы трубчатые виброколонны с использованием отходящих газов от котельной. Б. Варшал

22219. **Вяжущие на основе золы-уноса бурых александрийских углей. Слободяник, Лысина** (В'яжучі на основі попелу-виносу бурого олександрійського вугілля. Слободяник И., Лисіна Н.), Буд. архітектура, 1957, № 9, 27 (укр.); Стр-во и архитектура, 1957, № 9, 27—28 (русск.)

Сверхтонкий помол увеличивает прочность известково-зольного цемента из золы бурых углей Александрийских месторождений в 2,7—3,3 раза против обычного помола. Приведены составы цементов и результаты механич. испытаний. М. Степанова

22220. **Методы исследования трассовых пород. Уйхейи** (A traszanyagok vizsgálatának módszereiről. Ujhelyi János), Épitőanyag, 1957, 9, № 2, 80—89 (венг.)

На основании проведенных в Венгрии испытаний трассов (Т) установлено, что характер затвердевания смеси Т и извести зависит от пропорции составных частей, воды и величины усадки Т. Добытые в различных местах Т по-разному реагируют на кол-во добавляемых извести и воды. На затвердевание Т положительно действует добавление гипса. При применении смеси известь + Т в качестве вяжущего в-ва лучшим составом является 37% тонкомолотой негашеной извести или гидратной извести, 3% гипса и 60% Т. С. Типольт

22221. **Гипс и его применение в строительстве в Англии. Вильчинский** (Gips i jego zastosowanie w budownictwie brytyjskim. Wilczyński Andrzej A.), Budown. wiejskie, 1957, 8, № 8, 13—15, 18 (польск.)

Гипс в английском строительстве применяется в основном в виде тонких плит для внутренних перегородок, гипсовой штукатурки и различных строительных деталей. Для придания изделиям гидрофобных свойств к р-ру добавляется спец. битумная эмульсия. Намечается изготовление гипсовых плит с добавкой до 12% опилок для строительства малоскатных крыш. Б. Левман

22222. **Методика определения коэффициентов активности и растворимости гипса в растворах, пересыщенных собственными ионами и содержащих ионы посторонних электролитов. Розенберг Т. И., Ратинов В. Б.**, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. I, 36—48

Изложен комплексометрич. метод определения растворимости гипса в воде и водн. р-рах электролитов. Предлагаемый метод обеспечивает высокую точность анализа и позволяет производить измерения в 1—2 *мл* р-ра за 2—3 мин. Разработан аналитич. метод расчета растворимости двуводного гипса в р-рах, пересыщ. собственными ионами и содержащих ионы посторонних электролитов. Найдены границы применимости этого метода и ошибка расчета. М. Степанова

22223. **Влияние некоторых органических и неорганических добавок на пластические свойства гипса. Богаутдинова Г. Г., Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Смирнова И. А., Сталикова Г. Д.**, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 71—78

Показано, что в присутствии неорганич. добавок кинетику структурообразования гипса в раннем возрасте удобно контролировать по изменениям вязкости и предельного напряжения сдвига теста. Описаны приборы и методика работы. М. Степанова

22224. **Влияние добавок на прочность и объемные изменения гипса. Ратинов В. Б., Розенберг Т. И., Рубинина Н. М.**, Сб. тр. Всес. н.-и. ин-та железобетон. изделий и нерудн. материалов, 1957, вып. 1, 79—89

Изучен механизм действия ускорителей и замедлителей твердения. Дана методика определения объемных изменений гипса, позволяющая одновременно изучать и кинетику усадки, и кинетику расширений. Изложены теоретич. основы регулирования объемных изменений гипса с помощью двухкомпонентных добавок, которые практически не снижают прочности гипса. М. Степанова

22225. **Получение высокопрочного гипса в варочных котлах. Ипатьева В., Костюк Б.**, Строит. материалы, 1957, № 8, 31

Предлагается во время варки гипса вводить в варочный котел при т-ре 115—120° р-р поваренной соли. При этом создаются влажностные условия, благоприятствующие образованию α-полугидрата — основной части высокопрочного гипса. Введение соли в кол-ве 0,1% снижает В/Г на 20—30%. Прочность гипса на разрыв повышается с 13—14 до 34—39 *кг/см²*. Сроки схватывания сокращаются до 12—15 мин. М. Степанова

22226. **Предложения по определению и производству высокопрочного гипса «GP» и его применение в строительстве. Передерий И. А.** (A «GP» nagyszilárdságú gipsz meghatározása és gyártásának megszervezésére s az építészetben való felhasználására vonatkozó utasítások. Peredarij I. A.), Épitőanyag, 1957, 9, № 2, 70—74 (венг.)

Приводятся исходные данные для проектирования гипсового з-да, технологии и контроля произ-ва. Рассматриваются вопросы изготовления строительных

элементов (несущих балок, стеновых блоков и др.) из чистого гипса, а также с различными добавками.
С. Типольт

22227. **Первый завод сухой гипсовой штукатурки в шт. Аризона. Атли** (Union Gypsum's board-and-lath plant — Arizona's first. Utley Harry F.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 7, 106—107, 112 (англ.)
Дано описание з-да. Б. Левман

22228. **Новые исследования реакций при обжиге цементных сырьевых материалов. Часть III. Расчет фазового состава. Дал** (New study on reactions in burning cement raw materials. Part III. Procedure in computation of phase composition. Dahl L. A.), Rock Prod., 1955, 58, № 7, 78, 82, 84, 86, 98, 100 (англ.)
Дается метод расчета минералогич. состава клинкера, основанный на результатах исследований и теоретич. соображениях, изложенных в предыдущих частях статьи. В процессе расплавления сырьевой смеси жидкая фаза образуется в избытке по отношению к твердым фазам. Этот процесс может продолжаться до исчезновения одной из твердых фаз. Содержание этой фазы в расчетном составе смеси определяет кол-во образующейся жидкой фазы. По мере увеличения доли известняка в сырьевой смеси может быть достигнута точка, в которой исчезающей твердой фазой становится C_2S. Повышенное содержание извести в смеси вызывает уменьшение кол-ва жидкой фазы и затрудняет обжиг. Существует «теоретич. предел извести» (ТПИ), т. е. то максим. кол-во CaO, которое может содержаться в сырьевой смеси без опасности появления свободной CaO как равновесной фазы. Величина ТПИ выражается ур-нием $CaO = 2{,}80\ SiO_2 + 1{,}18\ Al_2O_3 + 0{,}65\ Fe_2O_3$. Если ТПИ в сырьевой смеси превышен, образующаяся свободная CaO может исчезнуть лишь при очень медленном охлаждении. Идеальное соответствие между расчетным и фактич. фазовым составом может быть достигнуто только в условиях очень медленного охлаждения. Если фазовое равновесие установилось при высокой т-ре, способ охлаждения определяет хим. природу конечного продукта. Часть II см. РЖХим, 1957, 38500. Б. Левман

22229. **Использование радиоактивного индикатора для определения скорости перемещения материалов во вращающихся печах. Белецкий М. С., Илисавский Ю. В., Леоненкова Т. А., Потапова Т. А.**, Тр. Всес. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 39, 147—149
Предлагаемый способ заключается в том, что радиоактивный изотоп Co^{60}, помещенный в фарфоровую ампулу, примерно таких же размеров, как и кусочки спекшейся шихты, перемещается вместе с материалом, находящимся в печи. Большая жесткость γ-излучения Co^{60} дает возможность сравнительно легко обнаружить местонахождение препарата. Приведены данные скорости перемещения шихты, полученные с точностью до 10—20 *см*. М. Степанова

22230. **Влияние хлористого кальция и некоторых фтористых соединений на связывание извести при обжиге цементного клинкера. Курдовский** (Wpływ chlorku wapnia oraz niektórych związków fluorowych na wiązanie tlenku wapnia podczas wypału klinkru cementowego. Kurdowski Wiesław), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 9, 177—189 (польск.)
Проводились опыты по применению хлористого кальция в качестве минерализатора при обжиге клинкера. Взятый для исследований $CaCl_2$ представлял собой отходы произ-ва соды. Полученные результаты показали, что при обжиге обычного сырья (содержание CaO ~ 44%) добавка р-ра $CaCl_2$ в кол-ве 0,3—2,0% (к весу сухой сырьевой муки) повышает содержание свободной CaO в клинкере. Можно полагать, что добавка $CaCl_2$ оказала бы благоприятное влияние на процесс обжига сырья с повышенным содержанием соединений калия. Добавка $CaCl_2$ увеличивает вязкость сырьевого шлама. Установлено, что $CaCl_2$ влияет на минералогич. структуру клинкера, вызывая увеличение размера кристаллов. Опыты с введением в качестве минерализаторов различных фтористых соединений подтвердили, что эти добавки значительно ускоряют связывание извести при обжиге и весь процесс спекания клинкера. Среди других фтористых соединений заслуживает внимания промышленный отход — нефелиновый шлам, содержащий до 13,5% CaF_2. Он может быть применен в качестве минерализатора при условии, если содержащиеся в нем калиевые соединения и P_2O_5 не окажут вредного действия на качество цемента. Б. Левман

22231. **Ускоренный метод определения SO_3 в цементе. Блага** (Rychlomethoda pro stanovení SO_3 v cementu pomocí katexu. Bláha J.), Stavivo, 1957, 35, № 9, 373—374 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)
Предлагается катионитный метод определения гипса в цементе. Приводится методика. М. Степанова

22232. **Влияние тонкого помола цемента на его свойства. Рояк С. М., Власова М. Т.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 102—113
Изложены результаты исследований свойств цементов, подвергнутых виброизмельчению. Рекомендуется домол цемента в вибромельницах на з-дах железобетонных изделий. М. Маянц

22233. **Помольные установки для цементной промышленности. Вальдер** (Mahlanlagen für die Zementindustrie. Walder E.), Escher Wyss Mitt., 1957, 30, № 1, 15—18 (нем.)
Описание установки фирмы «Эшер Висс» для помола цементного клинкера, работающей по замкнутому циклу. Клинкер поступает через дозировочные устройства в двухкамерную мельницу; размолотый продукт доставляется норией в сепаратор для отделения крупных частиц, вновь направляемых в мельницу. Пылеудаление осуществляется обычным способом посредством рукавного фильтра или электрофильтров. Задержанные фильтрами грубые частицы возвращаются в мельницу для помола. Г. Копелянский

22234. **Применение нового подогревателя шлама снизило расход тепла и потери с пылью. Пек** (National's new slurry preheater kiln equipment cuts heat and dust losses to minimum. Peck Roy L.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 8, 102—103, 106—107, 110 (англ.)

22235. **Влияние вибропомола малоактивного доменного шлака на качество бесклинкерного цемента. Будников П. П., Матвеев М. А.**, Тр. совещания по применению вибропомола в пром-сти строит. материалов. М., Промстройиздат, 1957, 120—133
В качестве оптимального состава шлакового бесклинкерного цемента на основе малоактивного доменного шлака рекомендуется следующий состав (в %): шлак, размолотый до уд. поверхности 6000 *см²/г* (по Товарову), 90%, ангидрит 5%, обожженный доломит 5%. Цемент наиболее целесообразно применять для произ-ва стройдеталей по методу безавтоклавной водотермич. обработки. М. Маянц

22236. **Активизация вяжущих свойств доменных шлаков. Румянцев П. Ф., Торопов Н. А.**, Тр. Ленингр. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 41, 20—43
При обогащении огненножидких доменных шлаков CaO, BaO и Fe_2O_3 возможно получать соответственно портланд-цемент (ПЦ), бариевый цемент (БЦ) и руд-

ные цементы (РЦ). Для изготовления ПЦ обогащенный шлак плавится до т-ры 1700—1800° и подвергается грануляции. БЦ получаются плавлением до 1400—1500° соответственно обогащенного шлака. РЦ получаются плавлением при 1600—1750° шихты, обогащенной CaO до КН, равного 0,75—0,9, и Fe_2O_3 в кол-ве 8—12%. Добавка к шлакам NaF увеличивает гидравлич. свойства шлаков, имеющих в своем составе $2CaO \cdot SiO_2$, и снижает т-ру плавления всех шлаков. Добавка 1% ПЦ к шлаковым расплавам перед их грануляцией повышает активность получаемых цементов на 20—30%. Гидравлич. свойства плавленых цементов увеличиваются с уменьшением размеров кристаллов и увеличением дефектов кристаллич. решетки, которые проявляются в искажении характерной для данного минерала формы кристалла. М. Маянц

22237. **Экономичный расход цемента в бетоне.** Козак (Ekonomiczne dozowanie cementu w betonie. Kozak Roman), Inz-ia i budown., 1957, **14**, № 8, 294—296 (польск.)

В целях более экономичного расхода цемента при изготовлении бетона велись исследования по выбору оптимальных видов заполнителей и изучению их свойств в бетоне. Прочность бетона зависит от кол-ва содержащегося в нем песка, определяющего расход цемента и водопотребность смеси. Уменьшение содержания мелких фракций песка повышает прочность бетона. Большое значение имеют минералогич. структура и форма зерен заполнителя, а также его водопроницаемость и прочность. Ввиду большого разнообразия составов бетона и способов изготовления, прежние кривые зернового состава заполнителей перестали удовлетворять своему назначению. Ф-ла Боломея действительна только для бетонов марки «400» и ниже. Б. Левман

22238. **Измерение влагосодержания в бетоне с помощью нейтронов.** Павлов, Спинкс (Neutron moisture meter for concrete. Pawliw J., Spinks J. W. T.), Canad. J. Technol., 1957, **34**, № 8, 503—513 (англ.)

Разработанный авторами метод позволяет очень быстро измерять влагосодержание в бетоне без разрушения образца. В качестве источника нейтронов применяется термич. детектор. Сам прибор для измерения влагосодержания состоит из предварительного усилителя, литого железного отражателя и счетной генераторной трубки. Литой отражатель служит для ослабления потока нейтронов. Полевые испытания показали высокую чувствительность прибора. С. Круглов

22239. **Бетон в агрессивных водах.** Диблик, Почтова (Agresivní účinky vody na beton. Diblík M., Počtová Z.), Vodní hospodářství, 1957, № 10, 277—278 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

22240. **Поведение бетона и цемента в морской воде.** Кронсбейн (Beton und Zement im Seewasser. Kronsbein W.), Bauwirtschaft, 1957, **11**, № 37, 1090—1093, Zement — Kalk — Gips, 1957, **10**, № 7, 288—291 (нем.; рез. англ., франц.)

Автор считает целесообразным применение доменного цемента в строительстве морских сооружений. Поскольку доменный цемент обладает малой водоудерживающей способностью, рекомендуется добавление трасса и т. п. Применение трасса целесообразно также и потому, что он заменяет собой мельчайшую фракцию заполнителя (< 0,2 *мм*), часто отсутствующую в гравелисто-песчаных смесях. Г. Копелянский

22241. **Морозо- и износостойкость вакуумированного бетона.** Нюгордс (Frostbeständighet och avnötningshållfasthet hos vakuumbehandlad betong. Nygårds Johan), Nord. betong, 1957, **1**, № 3, 251—262 (шведск.; рез. англ.)

Обработка бетонных дорожных плит вакуумированием — наложением на них квадратной формы, уплотненной по краям, и откачкой из нее воздуха повысило его морозостойкость: число циклов замораживания — оттаивания повысилось от 700 до 830—850, а легкого бетона — от 655 до 835 независимо от времени вакуумирования (6—15 мин). Содержание цемента в бетоне 325 *кг/м³*. Вакуумирование бетонных плит повысило вдвое сопротивление истиранию поверхности железным диском; содержание цемента влияния не оказало, с укрупнением заполнителя износостойкость увеличилась. К. Герцфельд

22242. **Технология вакуум-бетона.** Копыцинский (A vákuum-beton technológiája. Kopycinski Bronisław), Magyar tud. akad. Müsz. tud. oszt. közl., 1957, **21**, № 1-4, 229—242 (венг.)

Приведены данные о величине отсоса в различных слоях бетона, происходящего во время вакуумирования, о кол-ве отсасываемой воды и усадке бетона. Приведены также данные об увеличении прочности бетона и экономии цемента, которые могут быть достигнуты с помощью вибрирования. С. Типольт

22243. **Морозостойкость монолитного бетона.** Орт (Die Frostbeständigkeit von Massenbeton. Orth J.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, **23**, № 6, 179—188 (нем.)

Обзор работ, проводимых исследовательской лабораторией в Альбертвилле (Франция), по изучению зависимости морозостойкости бетонов (Б) от вида цемента и его расхода; величины В/Ц и общего содержания воды в Б; формы зерен заполнителей; их минералогич. состава; зернового состава заполнителей; добавки пластифицирующих и воздухововлекающих в-в; качества приготовления бетонной смеси, ее транспортировки и уплотнения; качества и характера опалубки; обработки Б рабочих швов; ухода за уложенным Б и воздействия низких т-р на Б. Приводятся данные о зависимости между скоростью прохождения звука и прочностью Б, а также между скоростью прохождения звука и удлинением Б при воздействии низких т-р; о морозостойкости различных французских цементов. Е. Штейн

22244. **Дискуссия по статье: Бутчер, Гопкинс «Распределение частиц в бетонных смесях».— Ответ автора** (Discussion of a paper «Particle interference in concrete mixes» by B. J. Butcher and H. J. Hopkins.— Authors'closure), Amer. Concrete Inst., 1957, **28**, № 12, 1269—1276 (англ.)

К РЖХим, 1957, 61299.

22245. **Новые данные об усадке бетона.** Мейер, Нильсен (Neue Erkenntnisse über das Schwinden des Betons. Meyer Erik V., Nielsen Knud E. C.), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 8, 573—583 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается природа усадки бетона (Б) и ее влияние на изменение формы, трещинообразование и прочность бетонных изделий. При этом Б рассматривается как двухфазная система, состоящая из цементной массы и заполнителей. Усадка Б определяется как изменение объема или тенденция к изменению объема, обусловленные гидратацией цемента и гигроскопичностью цементного геля. Усадка, в первую очередь, воздействует на цементную массу, в то время как заполнители, будучи инертными, оказывают значительное влияние на размер усадки. Важнейшими факторами, влияющими на степень усадки Б, являются качество цемента (его хим. состав и тонкость помола), величина В/Ц, величина модуля упругости, зерновой состав заполнителей, состав бетонной смеси, интенсивность процесса ее изготовления, интенсивность и длительность обработки бетонной смеси, тепловлажностные условия окружающей

среды, величина и форма бетонных изделий, а также другие условия, как напр. армирование и внешние нагрузки. Г. Копелянский

22246. **Испытания нового метода измерения объемных изменений в кладке из бетонных блоков. Фергусон, Калоусек, Смит** (Tests of a new method for evaluating volume changes of concrete masonry units. Ferguson M. W., Kalousek G. L., Smith C. W.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 10, № 28, 947—959 (англ.)

Испытаниям подвергались блоки, прошедшие автоклавную обработку, и блоки из литого бетона. Наиболее точные результаты дал метод, получивший название «реверсивного». По этому методу блоки сначала подвергаются сушке, а затем насыщаются влагой. Новый метод позволил установить, что объемные изменения автоклавных блоков и блоков из литого бетона существенно не отличаются. Разница заключается лишь в том, что блоки, прошедшие автоклавную обработку, достигают окончательного объема через 4 часа после насыщения влагой, а блоки из литого бетона продолжают расширяться в течение 3 недель. Повышение т-ры при сушке блоков из литого бетона не привело к сокращению объемных изменений. С. Круглов

22247. **Опыты по приготовлению высокопрочных бетонных смесей на заводе бетонных блоков. Хериг** (Versuche zur Herstellung eines hochfesten Betons für eine Formsteinfabrik. Härig Siegfried), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 5, 313—316 (нем.; рез. англ., франц.)

Использованы в качестве заполнителей рейнский песок крупностью от 0 до 3 *мм* и доменный шлак крупностью 15—30 и 30—40 *мм*. В качестве вяжущего применялся шлако-портланд-цемент марки «325». Смесь, приготовленная из этих компонентов, оказалась наиболее экономичной и дала лучшие показатели по прочности. Использование в качестве вяжущего портланд-цемента марки «425» не дало сколько-нибудь заметного возрастания прочностных показателей бетонной смеси. С. Круглов

22248. **Некоторые вопросы технологии высокопрочных быстротвердеющих бетонов. Иохельсон Я. Е., Кунцевич О. В.**, Бетон и железобетон, 1957, № 8, 325—329

Изложены вопросы технологии высокопрочного бетона применительно к изготовлению элементов сборной железобетонной обделки тоннелей Ленинградского метрополитена. М. Маянц

22249. **Свойства бетонов на мелкозернистых песках, обогащенных гранулированным шлаком. Лещинский М. Ю.**, Бетон и железобетон, 1957, № 7, 286—289

Наибольшее повышение прочности бетона обеспечивают кислые шлаки полусухой грануляции, применяемые в качестве мелкого заполнителя. Применение основных шлаков, вследствие малой прочности их зерен, не дает положительного эффекта и их не рекомендуется применять в качестве обогащающей добавки к мелкозернистым пескам. Обогащение мелкозернистых песков гранулированными шлаками дает возможность получать достаточно морозостойкие бетоны. М. Маянц

22250. **Дискуссия по статье: Валор «Изоляционные бетоны».— Ответ автора** (Discussion of a paper «Insulating concretes» by R. C. Valore, Jr.— Authors' closure), Amer. Concrete Inst., 1957, **28**, № 12, 1249—1256 (англ.)

К РЖХим, 1957, 58278.

22251. **Использование летучей золы в бетоне. Тимс, Гриб** (Use of fly ash in concrete. Timms Albert G., Grieb William E.), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1956, (1957), 56, 1139—1157. Discuss., 1158—1160 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 77848

22252. **Бетон с пористыми заполнителями. Веше** (Beton aus porigen Stoffen. Wesche Karlhans), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 7, 515—522 (нем.; рез. англ., франц.)

Дается обзор видов и свойств пористых заполнителей. Приводятся рекомендации по применению пористых заполнителей и дозировке компонентов бетонной смеси. С. Круглов

22253. **Керамзитобетон в сейсмостойком строительстве. Сердюков М. М.**, Строит. пром-сть, 1957, № 8, 40—42

Относительные коэф. сейсмостойкости, определенные при сравнимых условиях проведения экспериментов, равны: для керамзитобетонных образцов 109, для шлакобетонных 91, для образцов из обычного бетона 84 и для образцов из кирпичной кладки 60. Применение керамзитобетона позволяет обеспечить высокую сейсмостойкость 5—6-этажных зданий и сооружений, а также способствует снижению стоимости (до 30%) и сокращению сроков строительства. Изложена технология произ-ва керамзита из суглинков. М. Маянц

22254. **О тедзамтуфобетоне. Ломадзе Д. Р.** Тр. Ин-та строит. дела АН ГрузССР, 1957, 6, 133—141 (груз.; рез. русск.)

Легкий бетон, изготовленный на заполнителях из тедзамтуфобетона, не обладает достаточной воздухостойкостью и в воздушно-сухой среде характеризуется падением прочности во времени. Степень падения прочности в течение нескольких лет достигает таких размеров, что практически этот бетон оказывается негодным для возведения конструкций наземных зданий и сооружений. М. Степанова

22255. **Крупнопористый бетон на легких заполнителях. Джикаева Г. А.**, Тр. Ин-та строит. дела АН ГрузССР, 1957, 6, 167—179

22256. **Установка по выпуску заполнителей производительностью 1500 *т/сутки*. Херод** (Lynchburg stone service erects 1,500 t. p. d. plant. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 7, 208—210, 212 (англ.)

Дано описание работы и оборудования установки. Б. Левман

22257. **Завод по производству заполнителей. Трофер** (Leffler's aggfegate plant producer in southeastern Michigan uses scrubber, log washer, and screw washer. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 10, 145, 146, 148, 150 (англ.)

22258. **О производстве легких заполнителей на агломерационных установках. Васильков С.**, Строит. материалы, 1957, № 7, 15—17

Изложение основных положений технологии изготовления искусств. заполнителей на агломерационных решетках и сравнение с процессом обжига идентичного сырья во вращающихся печах. Приводятся результаты лабор. и производственных исследований по агломерации различных видов глинистого сырья и в том числе негорелых шахтных пород Мосбасса. Предлагается подразделение сырья на три группы по степени вспучивания и рекомендуется обжиг во вращающихся печах лишь сильно вспучивающихся глинистых пород. Об. вес заполнителей в куске колеблется в зависимости от вида сырья от 600 до 1900 *кг/м*^{3} и в россыпи в зависимости от крупности фракций от 400—700 до 600—1100 *кг/м*^{3}. Прочность при сжатии составляет 20—110 *кг/см*^{2}; водопоглощение 14—38% (по весу). Прочность бетона при сжатии равна от 30—

60 *кг/см*^{2} (при об. в. 950—1100 *кг/м*^{3}) до 150—170 *кг/см*^{2} (при об. в. 1500—1700 *кг/м*^{3}). Модуль упругости для бетонов марки 50 равен 73 000 *кг/см*^{2} и марки 250—200 000—210 000 *кг/см*^{2}. Среднее значение предельной прочности при растяжении составляет 0,10—0,11 от предела прочности при сжатии. Г. Копелянский

22259. **Вспученные глинисто-слюдистые сланцы как заполнители в легком бетоне. Расулов И. Р.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 8, 41—45 (рез. узб.)

Опытами установлено, что глинисто-слюдистые сланцы с преобладанием закиси Fe (5,46 и 6,46%) и пониженным содержанием окиси Fe (0,64—0,74%), а также большим кол-вом углеродистого в-ва и слюдистых минералов при т-ре обжига порядка 1200—1250° дают очень интенсивное вспучивание. Рекомендуется широко использовать глинисто-слюдистые сланцы для произ-ва высококачественного керамзита. М. Степанова

22260. **Заделка стыков сборных железобетонных конструкций в зимних условиях. Утенков В. Ф., Власова М. А.,** Строит. пром-сть, 1957, № 9, 5—10

Обеспечение прочности и монолитности стыков достигается добавкой в бетон $CaCl_2$, NaCl, NH_4Cl или их смеси. Для стыков, воспринимающих расчетные усилия и не содержащих металлич. элементы, рекомендуются бетоны с добавкой 4% $CaCl_2$ и 1% NaCl. Для стыков, воспринимающих расчетные усилия и имеющих открытые металлич. части, рекомендуются бетоны с добавкой 2% $CaSl_2$, 2% NH_4Cl и 1% NaCl. М. Маянц

22261. **К вопросу о производственной технологии дегтебетона. Темме** (Gedanken zum Aufbau des Teerbetons. Temme Th.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 8, 283—286 (нем.)

Обзор западно-германских норм и технич. условий произ-ва дегтебетона (ДБ). Указывается, что существенным условием высокого качества дегтебетонной смеси является плотное строение каменного остова. Изучение плотных минер. смесей позволило установить наличие взаимосвязи между размером крупных заполнителей и их кол-вом в смеси: чем больше размер зерен, тем меньше должно быть их содержание в смеси. Согласно западно-германским нормам DIN 1996, при применении для изготовления заполнителей ДБ, размером до 8 *мм*, пустотность смеси заполнителей не должна превышать 25%. В качестве вяжущего обычно применяется пек средней вязкости (140/240 и 250/500). Согласно упомянутым нормам, ДБ отвечает технич. условиям, если при вдавливании пуансона весом 52,5 *кг* в течение 5 час. на кубик с размером ребра 7 *см* при т-ре $\sim$ 20° глубина отпечатка не превышает 10 *мм*. Недостатком ДБ является необходимость применения горячих дегтей. Г. Копелянский

22262. **Применение абиетиновой смолы при строительстве бетонных покрытий. Защепин А. Н., Виноградова О. А.,** Автомоб. дороги, 1957, № 7, 10—11

22263. **Новый путь получения быстросхватывающихся цементных растворов для целей проводки скважин на Ромашкинском нефтяном месторождении. Бережной А. И.,** Татарская нефть, 1957, № 7, 12—15

Присутствие в цементе гипса, способствующего образованию сульфоалюмината кальция, является нежелательным для получения быстросхватывающихся тампонажных цементов (БТЦ). Проведены исследования по получению БТЦ на базе безгипсового цемента (цементного клинкера). Рассматривалось влияние водоклинкерного отношения, уд. поверхности клинкера, механич. перемешивания и разных добавок на начало и конец схватывания, которые должны быть в интервале между 25 и 65 мин., и растекаемость, которая должна быть $\geqslant$ 16 *см*. В результате работы установлено, что наиболее благоприятные результаты получаются при В : Ц 0,4—0,5; уд. поверхности от 2300 до 3000 *см*^{2}*/г* и добавке сульфитно-спиртовой барды от 0,1 до 0,17%. Б. Варшал

22264. **Производство асбестоцементных изделий. Белицкий** (Intersująca gałąż wytwórczości — przemysł azbestowo-cementowy. Bielicki Wojsław), Przegl. techn., 1957, 78, № 15, 583—587 (польск.)

Рассматриваются возможности развития в Польше асбоцементной пром-сти. Б. Левман

22265 К. **Армированный бетон. Максуэлл-Кук** (Reinforced concrete. Maxwell-Cook John Charles. London, English Univ. Press, 1957, X, 380 pp., ill., 32 sh. 6 d) (англ.)

22266 Д. **Исследование процессов кристаллизационного структурообразования в суспензиях полуводного гипса. Измайлова В. Н.** Автореф. дисс. канд. хим., н., МГУ, М., 1957

22267 П. **Обжигательная установка по производству извести и аналогичных материалов. Азбе** (Calcining apparatus for producing lime or the like. Azbe Victor J.) [Azbe Corp.]. Пат. США 2742276, 17.04.56

Патентуется новый вид обжигательной установки, состоящей из печи непрерывного действия и системы газогенераторов. В конструкции печи предусмотрен усовершенствованный контроль т-р печи и газогенераторов, а также рециркуляция горячих газов с высоким содержанием CO_2. С. Круглов

22268 П. **Производство высокопрочного гипса. Мицуги, Кита** (高強度焼石膏の製造法. 三津木力, 喜多正義) [工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 1868, 16.03.56

Порошок природного гипса, сухой или с небольшим кол-вом воды, формуют под давлением до получения плотной массы. Полученный таким образом гипс обрабатывают перегретым паром до получения мелкокристаллич. $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. В. Зломанов

22269 П. **Гипсовые составы и изделия. Крос, Шатлуэрт** (Plaster compositions and products. Croce Michele, Shuttleworth Clarence G.) [Certain-Teed Products Corp.]. Пат. США 2744022, 1.05.56

Для изготовления жаростойких гипсовых составов, образующих при затворении водой пластичную массу, а также литой гипсовой штукатурки для строительства предложены следующие компоненты: обожженный гипс, тонкоизмельченный невспученный вермикулит и стеклянное волокно длиной от 6 до 25 *мм*. Добавка вермикулита, измолотого до размера $<$ 0,6 *мм*, обеспечивает такое внутреннее напряжение р-ра или изделия, которого достаточно для предупреждения усадки твердеющего гипса под действием огня. Стеклянное волокно, соединенное в пучки с помощью спец. вяжущего в-ва, растворимого в воде, служит арматурой изделия. Б. Левман

22270 П. **Форма для изготовления цементных труб. Синоцука, Танабэ** (製管用外型. 篠塚實. 田邊清). Японск. пат. 2844, 16.04.56

Патентуется устройство для изготовления железобетонных труб центробежным способом. М. Гусев

22271 П. **Черепица. Такуми** (瓦. 工義直). Японск. пат. 6834, 26.09.55

Предлагается способ изготовления водонепроницаемой черепицы, заключающийся в обработке поверхности ее гидрофобными смолами, в частности винилацетатом. М. Гусев

22272 П. **Устройство для изготовления цементной черепицы.** Суто (セメント瓦製造安置. 須藤重三郎). Японск. пат. 4789, 3.08.54

Патентуется пресс для производства плоской черепицы, обеспечивающий свободное снятие черепицы с пресс-формы без деформации. М. Гусев

22273 П. **Автоматическое устройство для производства цементной черепицы. Футиками** (セメント瓦自動製造装置·淵上静磨). Японск. пат. 3338, 19.06.54

Предлагается способ произ-ва черепицы, при котором в цементно-песчаный р-р (для лучшего формования) добавляется тонкодисперсный углерод в виде графита, угля и т. п. М. Гусев

22274 П. **Состав для покрытий на основе латекса и глиноземистого цемента. Мор** (Latex-aluminous cement coating composition. Mohr Wilfred J.) [The Patent and Licensing Corp.]. Пат. США 2742441, 17.04.56

Состав содержит 10—20 вес.% стабилизованного бутадиенстирольного латекса, 20—40 вес.% глиноземистого цемента и 50—75% мелкого песка. В качестве стабилизатора латекса применяют (на 100 *г* каучука) 8—12 ч. казеина и 4—8 ч. алкиларилсульфоната. И. Шмурак

22275 П. **Цементная краска. Арригини** (Cement paint. Arrighini Artil) [Rocwall Co.]. Пат. США 2751308, 19.06.56

Добавка значительного кол-ва коротких асбестовых волокон к цементной краске (**I**) улучшает сцепление ее с поверхностью бетона, шлако-бетона и др. Кроме того, **I** с добавкой асбеста дает более ровную поверхность, заглаживает не только мелкие поры, но и всякие неровности, и создает хорошую основу для штукатурки. Добавка асбеста должна составлять от 1 до 5% (по весу). Состав **I** (в вес. ч.): белого цемента 150—225, извести 75—175, песка (очень тонких фракций) 25—75, песка (40—60 меш) 75—125, асбеста 5—25. Б. Левман

22276 П. **Вяжущее вещество для строительных целей и способ его изготовления** (Bindemittel für Bauzwecke und Verfahren zu seiner Herstellung) [Robasit-Bindemittel G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955577, 3.01.57

Получаемое из доменных шлаков вяжущее в-во, отличается тем, что к молотому или мелкозернистому доменному шлаку добавляется до 2% метасиликата кальция, полученного варкой 65% CaO в виде известковой воды с 35% активного кремнезема. Кроме метасиликата кальция, к доменному шлаку добавляется до 0,3% сиштофа и до 20% глинозема. Метасиликат кальция, сиштоф и глинозем до введения в доменный шлак кратковременно обжигаются при 400° в отдельности или совместно. Помимо метасиликата кальция, сиштофа и глинозема, в вяжущее вводится также водоотсасывающая буферная добавка, напр. цемянка или др. молотое или гранулированное, гигроскопич. органич. или неорганич. в-во в кол-ве до 2%. Г. Копелянский

22277 П. **Способ изготовления высокопрочного бетона для нагруженных дорог, рольгангов, заводских павильонов и т. п. Вейзе** (Verfahren zur Herstellung von Hartbeton für Verkehrsstraßen, Rollbahnen, Fabrikhallen u. dgl. Weise Walther). Пат. ГДР 10350, 27.08.55

Способ изготовления высокопрочного бетона для сильно нагруженных дорог, рольгангов, заводских павильонов и т. п. с применением в качестве заполнителей щебня, горных пород (кварца, диабаза, базальта и т. д.) и искусств. материалов, как, напр., доменного шлака различных фракций, отличается тем, что заполнители применяются крупностью до 10 *мм*, преимущественно следующего зернового состава: до 0,2 *мм* ~ 4%; 0,2—1,0 *мм* ~ 10; 1,0—3,0 *мм* ~ 23%; 3,0—7,0 *мм* ~ 33% и 7,0—10,0 *мм* ~ 30%. Отношение между горными породами и искусств. заполнителями принимается от 70 : 30% до 30 : 70%, предпочтительно 55 : 45%. Отношение цемента к заполнителям составляет от 1 : 2 до 1 : 3. Г. Копелянский

22278 П. **Приготовление вещества для ускорения твердения бетона. Фукая** (マグネシウム鑛石より直ちにコンクリート強化剤を製造する方法. 深谷駿一) [森田化學工業株式會社, Морита кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 538, 28.01.56

Смесь из талька, серпентина и периодита измельчается (предварительно смесь может быть обожжена при т-ре 600°), затем к ней может быть добавлено некоторое кол-во порошка какого-либо минерала, содержащего SiO_2. Смесь помещают в 20%-ный р-р HF, в результате образуется $MgSiF_6$ и некоторое кол-во H_2SiF_6. К р-ру добавляют некоторое кол-во ZnO и нейтрализуют излишек H_2SiF_6, после чего р-р фильтруют и удаляют нерастворившиеся в-ва. Фильтрат сгущают, охлаждают и получают кристаллы с содержанием ~ 75% $MgSiF_6$ и ~ 25% $ZnSiF_6$. В. Зломанов

22279 П. **Способ и средство для предупреждения прилипания дерева к бетону. Фольта, Кулеша, Новаковская** (Sposób zapobiegania przywieraniu drewna do betonu i środek służący do tego celu. Folta Zbigniew, Kulesza Janina, Nowakowska Jadwiga). Польск. пат. 38201, 5.11.55

Для предупреждения прилипания дерева к бетону на поверхность опалубки, соприкасающуюся с бетонной смесью, наносится изоляционный слой, состоящий из р-ра парафина и натриевых или аммониевых солей фенола на основе органич. р-рителей. Этот слой одновременно предохраняет опалубку от гниения. Б. Левман

22280 П. **Быстротвердеющий водонепроницаемый цементный раствор. Сёдзи** (セメントモルタル, コンクリートの急硬, 耐水, 防水剤. 庄司峰雄). Японск. пат. 1324, 25.02.56

Для ускорения затвердевания и повышения водонепроницаемости цементного р-ра и бетона добавляют смесь из $CaCl_2$, алюмината натрия, $C_2H_2O_4$ и $(NH_4)_2C_2O_4$. В. Зломанов

См. также: Полиморфизм $2CaO \cdot SiO_2$ 20448. Кристаллич. структура гипса 20479. Техника безопасности в асбестовом произ-ве 21932

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

22281. **Очистка инертных газов.**— (Advances in the purification of inert gases.—), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 8, 424—425 (англ.)

Изложены результаты исследования процесса очистки аргона и других редких газов на нагретой меди, опубликованные Торочешниковым Н. С., Бродянским В. М., Портным Р. И. и Захаровым В. Г. (См. РЖХим, 1956, 78942). А. Ровинский

22282. **Усовершенствованный ожижитель гелия с детандером и устройством для очистки газа под давлением. Мейснер, Шмейснер, Видеман** (Verbesserter Heliumverflüssiger mit Expansionsmaschine und Hochdruckreiniger. Meissner W., Schmeissner F., Wiedemann W.), Kältetech-

nik, 1957, 9, № 7, 194—199 (нем.; рез. англ., франц.)

В предлагаемой модели теплообменная аппаратура и детандер размещены во внутренней полости, заполненной He и имеющей вакуумную изоляцию; в вакуумном пространстве размещен металлич. экран, охлаждаемый жидким воздухом. Дополнительная очистка He от газообразных примесей, а также от масла производится в отдельном угольном адсорбере, охлаждаемом жидким воздухом; адсорбер снабжен теплообменником якорного типа и вакуумной изоляцией. He поступает в адсорбер под давл. 50 *кг/см*² и выходит из него под давл. 35 *кг/см*², направляясь в сжижитель; недорекуперация на теплом конце теплообменника перед адсорбером составляет 2°. Для предварительного охлаждения адсорбера расходуется 1,7 *кг* жидкого воздуха, а в установившемся режиме 0,3 *кг/час*. Расход жидкого воздуха для предварительного охлаждения сжижителя 5 *кг*, а в рабочем режиме 1,4 *кг/час*. Пусковой период 45 мин. Установка вырабатывает до 3 *л/час* жидкого He при производительности компрессора 35 *м³/час*; при этом недорекуперация на теплом конце предварительного теплообменника составляет 8°. Ю. Петровский

22283. **Выбор метода получения водорода.** Эйкмейер (Which way to hydrogen? Eickmeyer A. G.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 7, 361—362 (англ.)

Рассматриваются факторы, обусловливающие выбор промышленного метода получения H_2. Г. Рабинович

22284. **О взаимодействии железных руд с метаном в условиях «кипящего» слоя. Лавровский К. П., Розенталь А. Л., Эглит А. Х.,** Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 4, 724—727

Лабораторные опыты показали, что при 850—900° CH_4 активно восстанавливает железные руды в псевдоожиженном слое. При получении H_2 для восстановления железных руд можно применять газы с высоким содержанием CH_4. Г. Рабинович

22285. **Сжижение водорода по циклу с двумя давлениями. Челтон, Макинко, Дин** (Hydrogen liquefaction by a dual pressure process. Chelton D. B., Macinko J., Dean J.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 8, 39—41, 62 (англ.)

Для крупных установок по сжижению водорода (H_2) целесообразно осуществление более сложных и экономичных циклов, чем простой регенеративный цикл Линде. Цикл Линде с двумя давлениями (100 и 40 *кг/см*² или 80 и 30 *кг/см*²) позволяет получать жидкий H_2 с затратами 0,48—0,49 *квт-ч/л*; при замене дроссельного вентиля детандером для расширения H_2 с высокого до промежуточного давления расход энергии снижается до 0,35—0,356 *квт-ч/л*. Отношение давлений на входе в детандер и выходе из него для указанных оптимальных условий составляет $\sim$ 3,0, а работа детандера происходит на таком температурном уровне, где исключена возможность сжижения части H_2 в конце расширения. Это позволяет создать машину, работающую с большой эффективностью. При осуществлении цикла Клода давление сжатия лежит в пределах 18—40 *кг/см*², причем H_2 поступает в детандер при т-ре 65° К; расход энергии составляет 0,57—0,38 *квт-ч/л*, соответственно. При оптимальном давлении (40 *кг/см*²) отношение давлений на входе в детандер и выходе из него слишком велико, чтобы сделать возможной работу поршневого детандера с высоким к.п.д. Поэтому применение цикла Клода нецелесообразно. Ю. Петровский

22286. **Морские холодильники с двуокисью углерода. Аренд** (Marine carbon dioxide systems. Arend A. G.), World Refrig., 1957, 8, № 9, 503—506 (англ.)

22287. **Разделение газовых смесей методом термодиффузии. Томас, Уоткинс** (The separation of multicomponent mixtures of common gases by thermal diffusion. Thomas W. J., Watkins S. B.), Chem. Engng Sci., 1956, **6**, № 1, 26—34 (англ.; рез. франц.)

Исследовано влияние добавки CO_2 на разделение смеси H_2-CO и влияние CO на разделение смеси H_2-CO_2. Опыты проводились в концентрич. термодиффузионной колонке (ТК) (длина 1,83 *м*, ширина кольцевого зазора 1,8 *см*) при атмосферном давлении. Т-ра горячей стенки 270°, разность т-р составляла 250°. Влияние CO_2 на разделение смеси H_2-CO изучено при периодич. и непрерывном режимах работы ТК. Конц-ия CO_2 в исходной газовой смеси изменялась в пределах 6,2—43%, а скорость отбора $\sigma = 76 \div 10^3$ *см³/мин*. Влияние CO на разделение смеси H_2-CO_2 изучено в периодич. режиме работы ТК при изменении конц-ии CO от 2,2 до 20,8%. Установлено, что наличие 3-го компонента существенно улучшает разделение. Для периодич. режима работы ТК найдены оптимальные значения конц-ий CO_2 и CO (10 и 13% соответственно), при которых разделение бинарных смесей H_2-CO и H_2-CO_2 достигает максимума. Указывается, что с увеличением σ влияние 3-го компонента на разделение уменьшается и становится незначительным при $\sigma = 10^3$ *см³/мин*. Увеличение разделения при введении 3-го компонента объясняется уменьшением перемешивающего эффекта обычной диффузии, что, в свою очередь, обусловлено меньшей скоростью диффузии тяжелого компонента бинарной смеси через поток молекул 3-го компонента по сравнению со скоростью диффузии его через слой молекул легкого компонента. Этому способствует также улучшение рабочих характеристик ТК вследствие изменения вязкости и плотности смеси. Подчеркнуто, что ур-ния переноса, полученные для разделения изотопных газовых смесей, неприменимы при расчете ТК, предназначенной для разделения обычных газовых смесей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 69576. Р. Артым

22288. **Способы изоляции больших сосудов для хранения жидких водорода и гелия. Скотт** (Thermal design of large storage vessels for liquid hydrogen and helium. Scott Russell B.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 6, 317—325 (англ.)

Подробный обзор методов тепловой изоляции сосудов для хранения и транспортировки жидких водорода и гелия. Ю. Петровский

22289 П. **Метод обработки газа, включающий его очистку. Палмер, Скапердас** (Method of gas treatment, including impurity removing steps. Palmer George H., Skaperdas George T.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2753701, 10.07.56

Патентуется технологич. схема воздухоразделительной установки низкого давления, отличающаяся способом обеспечения незамерзаемости теплообменников (Т). Воздух сжимается до давл. 7 *ата* и охлаждается в реверсивном Т, где одновременно происходит удаление из воздуха влаги и углекислоты. При переключениях, производящихся через каждые 3 мин., обратный поток азота выносит выкристаллизовавшиеся примеси, освобождая от них теплообменную поверхность. Кислород выводится все время по одному и тому же каналу, не загрязняясь влагой и углекислотой. Незамерзаемость Т достигается путем отбора из него части холодного азота при т-ре, лежащей в пределах от —62° до —120°, и присоединения его с помощью газодувки к обратному потоку азота, вследствие чего т-ра повышается до —163° и разность т-р на холодном конце Т уменьшается до 5°; в то же время увеличивается кол-во азота, проходящее через Т. Приведены 4 варианта схемы. Ю. Петровский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 22290—23742 **№ 7** **10 апреля 1958 г.**

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

22290. **Новые реакции органического синтеза. Ода** (有機工業化學. 新しい合成反應例. 小田良平), 科學, Кагаку, 1957, 12, № 2, 8—11 (японск.)

Обзорная статья о новом синтезе глицерина, синтезе эфиров циклопропанкарбоновой к-ты и α-бромметилакриловой к-ты, получении бензилкалия, поливинилбутилового эфира, полиокисей нитропарафинов. Рассмотрены р-ции окиси стирола с фенил-*n*-толуолсульфамидом, р-ция Эрлиха — Закса, р-ции соединений гидразина. Также описано получение окисей из эфиров жирных к-т, р-ции ароматич. диазосоединений и эфиров диазокислот жирного ряда. Библ. 11 назв.

Н. Швецов

22291. **Современное развитие химии ацетилена и окиси углерода. Гольдштейн** (Une récente évolution de la chimie de l'acétylène et de l'oxyde de carbone. Goldstein Henri), Schweiz. techn. Z., 1956, 53, № 41, 836—839 (франц.; рез. нем.)

Обзор важнейших синтезов на базе ацетилена (I) и CO, напр. винилирование, этинилирование, циклополимеризация, карбонилирование; указано применение этих синтезов в пром-сти. Описан способ произ-ва I неполным сжиганием CH_4. Библ. 8 назв.

В. Красева

22292. **Синтез высших спиртов жирного ряда методом прямого окисления парафиновых углеводородов. А. Н. Башкиров,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 3, 273—281

Дан критич. обзор методов получения высших жирных спиртов (СП). Разработаны научные принципы и технология процесса прямого окисления парафиновых углеводородов (УВ) в присутствии H_3BO_3 как этерифицирующего агента при т-ре 165—170°. Миним. образование продуктов дальнейшего окисления СП, кетонов, к-т и др. будет при миним. конц-ии способных СП в зоне р-ции. Этого достигают регулированием скорости окисления путем изменения парциального давления O_2 в зоне р-ции. Оптимальный выход при миним. образовании побочных продуктов достигнут при окислении УВ смесью с 3—4% кислорода. Установлено, что выделенные СП являются вторичными, в основном содержат то же число углеродных атомов, что и исходный УВ. Изложены особенности технологии СП жирного ряда методом прямого окисления парафиновых УВ. Приведена схема получения высших жирных СП при окислении парафиновых УВ в присутствии H_3BO_3.

Р. Ошер

22293. **Образование спиртов и олефинов при применении катализаторов Фишера — Тропша. Гибсон** (The formation of alcohols and olefins with Fischer — Tropsch catalysts. Gibson E. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 21, 649—650 (англ.)

Проведено исследование, подтверждающее, что при применении указанных катализаторов вначале образуются первичные спирты, а в результате последующих р-ций из них образуются углеводороды. Смесь C_2H_6, H_2 и CO, содержащего радиоактивный изотоп C^{14} (H_2 46%, C_2H_4 49%, CO 5%), пропускают над Co-ThO_2-MgO-кизельгуровым катализатором, продукт разгоняют, получая при этом азеотропную смесь гептана и *н*-пропанола (I), фракцию промывают H_2O. При промывании H_2O гексановой фракции также получают I; сожжением и анализом радиоактивности подтверждено, что оба образца I обладают одинаковой активностью. Общий выход I составляет 4% от жидких продуктов. Для определения распределения радиоактивности между тремя атомами C I дегидратируют в пропилен, который окисляют $KMnO_4$, и определяют активности CO_2 и уксусной к-ты; общая регенерация активности 92%, 85% которой падает на CO_2. Радиоактивность (на 1 моль) I оказалась в 11 раз больше, чем у пропана, образовавшегося в этом же опыте, и составляет $> ^1/_3$ активности исходного CO. Очевидно, что весь I образуется по следующей схеме: $CH_2{=}CH_2 + CO \xrightarrow{H_2} CH_3CH_2CH_2OH$.

И. Дорман

22294. **Гидрирование альдегидов C_7—C_{10}, полученных карбонилированием непредельных углеводородов синтинных фракций над медно-хромовыми катализаторами. Кецлах М. М., Рудковский Д. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 12, 23—29

Исследован процесс гидрирования альдегидов C_7—C_{10} в спирты при давл. 1—200 *ат*. Выход спиртов из альдегидов C_7—C_9 при их содержании в смеси 54—76% над Cu-Cr-Ba-катализатором при 160—200° и объемной скорости 0,16—0,25 составляет 90—96 вес.%. Аналогичные результаты (выход 95—100%) получены при гидрировании альдегидов в газовой фазе над Cu-Cr-Ca-катализаторе при 175—300° и объемной скорости 0,2—1,75. При гидрировании альдегидов на Cu-Cr-Ba-катализаторе отмечается их значительная конденсация (7—13 вес.%), которая может быть почти полностью подавлена при применении р-ров альдегидов в углеводородах. Исследовано гид-

рирование как периодическое, так и непрерывное, причем для последнего приведена технологич. схема.
Н. Кельцев

22295. Каталитическое гидрирование метилового эфира лауриновой кислоты в лауриловый спирт. **Чарч, Абдель-Джелиль** (Catalytic hydrogenation of methyl laurate to lauryl alcohol. Church James M., Abdel-Gelil Mohamed A.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 5, 813—817 (англ.)

Исследованы катализаторы, их кол-ва и методы приготовления, а также т-ра, давление и скорость перемешивания при гидрировании метилового эфира лауриновой к-ты (I) в лауриловый спирт (II). Лучшие выходы II (>90%) получены при гидрировании I при 300° ± 10° и 185—210 *ат* над 4% меднохромитного катализатора в течение 15—20 мин. Потери в выходе II происходят из-за дальнейшего гидрирования II до углеводорода, а также из-за образования лауринового эфира лауриновой к-ты (в результате переэтерификации I образовавшегося II). Для приготовления катализатора 260 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и 31 *г* $Ba(NO_3)_2$ растворяют в 900 *мл* дистил. воды при 80° и прибавляют при перемешивании к р-ру 151 *г* $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в 900 *мл* дистил. воды и 250 *мл* 28%-ного NH_4OH, доводят pH до 6,5, осадок промывают теплой дистил. водой (3 раза по 100 *мл*), сушат 12 час. при 86—90°, измельчают до <100 меш, нагревают 1—2 час. в тонком слое при 310° ± 10° до полного почернения (перемешивание), получают катализатор, часть которого промывают 10%-ной CH_3COOH, а затем дистил. водой и сушат при 125°. Для гидрирования 0,25—6 *г* катализатора растирают с I до образования пасты, которую размешивают в таком кол-ве I, чтобы его общее кол-во было 100 ч., после гидрирования анализируют реакционную смесь, определяя гидроксильное число, число омыления и кислотное число. Ba почти не оказывает промотирующего действия на катализатор; также мало повышается активность катализатора при промывании 10%-ной CH_3COOH или прокаливании при 500°. Одинаковые выходы (95%) II получаются при гидрировании на Cu-Cr-катализаторами, полученными из Na- или NH_4-хромата, однако, в первом случае время гидрирования значительно меньше (при 300° и 175 ± 21 *ат* 68 и 160 мин. соответственно). Для определения времени жизни катализатора он был использован еще 6 раз, причем выход II составлял ~90% (300°, 190 *ат*, 15—30 мин.). При нагревании смеси до 300° гидрируется ~50% I, через 5 мин. после достижения 300° I гидрируется на ~75%, через 15 мин. ~ 90% и через 70 мин. 95%. Повышение давления H_2 эффективнее при более низкой (2—3%) конц-ии катализатора. По расчету выход II ≃ 100% может быть получен (300°, время гидрирования 20 мин.) при 315 *ат*. Важным фактором для сокращения скорости гидрирования является увеличение скорости перемешивания реакционной смеси. Для непрерывного гидрирования I в II 4% катализатора энергично размешивают в I, пропускают смесь через теплообменник, где нагревают до 250°, гидрируют при 315—350 *ат* H_2, для завершения р-ции пропускают через трубчатый автоклав при 300°, катализатор отделяют и возвращают в процесс, перегоняют II в высоком вакууме (получают 90—95% II), остаток также возвращают; когда активность катализатора падает, вводят свежую порцию, а старый регенерируют нагреванием при 300—350° в течение 30 мин. Этот метод можно использовать для гидрирования эфиров других жирных к-т в соответствующие спирты.
Г. Швехгеймер

22296. Синтез α-формилстеарата и его производных. **Тэрамура, Итагаки, Ода** (α-ホルミルステアリン酸エチルエステルの合成並びに反應. 寺村一廣, 板垣宏, 小田良平), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 126—127 (японск.) [Chem. Abstrs, 1955, 49, 11625e (англ.)]

Рассматриваются р-ции этил-α-формилстеарата (I) и некоторых соединений. 10,2 *г* I и 5,7 *г* *n*-$HO_3SC_6H_4$-$NHNH_2$ нагревают на водяной бане в течение 20 час. с 60 *мл* 1 н. NaOH; получают 3,7 *г* Na-соли 1-(*n*-сульфофенил)-4-*н*-гексадецил-2-пиразолин-5-она — оранжево-красный порошок (из H_2O), поверхностное натяжение 0,01%-, 0,1%- и 0,25%-ных водн. р-ров при 7,2° соответственно 72,3, 57,0 и 55,7 *дн/см*. 10,2 *г* I обрабатывают 5,7 *г* C_6H_5OH при охлаждении в присутствии 20 *мл* лед. CH_3COOH и добавляют смесь 20 *мл* конц. H_2SO_4 и 20 *мл* лед. CH_3COOH при т-ре < 15°, перемешивают 3 часа при охлаждении и 5 час.— при т-ре ~ 20°, выливают на лед, получают 4,3 *г* *н*-$C_{16}H_{31}CH[CH(C_6H_4OH\text{-}n)_2]CO_2C_2H_5$, т. пл. 28—28,5° (из C_2H_5OH). 10,2 *г* I, 7,3 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ и 3 *г* безводн. $ZnCl_2$ нагревают на водяной бане 5 час. и по прибавлении $(C_2H_5)_2O$ получают 3,4 *г* *н*-$C_{16}H_{31}CH[CH(C_6H_4N(CH_3)_2\text{-}n)_2]CO_2C_2H_5$, т. пл. 82° (из C_6H_5OH). 10 *г* I и 7 *г* этаноламина перемешивают при 110—120° 8 час; получают 2,2 *г* *н*-$C_{16}H_{31}CH[CH(NHCH_2CH_2OH)_2]CO_2C_2H_5$, т. пл. 56—57° (из $(C_2H_5)_2O$); поверхностное натяжение 0,01%-; 0,1%- и 0,25%-ных водн. р-ров при 7,2° соответственно 74,0, 61,6 и 49,7 *дн/см*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 40052.
И. Брусов

22297. Обратимость реакции диенового синтеза. **Сёно, Ода** (ジエン反應の逆 反應に關する研究. 庄野達哉, 小田良平), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 1955, 58, № 4, 276—278 (японск.)

Акрилонитрил (1,5 моля) и антрацен (0,5 моля) нагревают во вращающемся автоклаве 10 час. при 160—170°. Получают коричневое масло, которое после отгонки и смешения с эфиром дает белый аддукт диенового синтеза (I) с т. пл. 90—110°. I при нагревании с RMgX 2,5—4,5 часа в эфире (R — метил, этил, пропил, бутил или *трет*-бутил) дает соответствующие кетоны (за исключением р-ций с *трет*-бутилмагнийгалогенидом) с выходом 72,5—81%; (указаны R и т. пл.) CH_3 145—148, C_2H_5 101,5—103; C_3H_7 85,5—88 C_4H_4 87—88,7°. Кетоны разлагаются между 240—270° и 300—310° в присутствии гидрохинона или N-фенил-β-нафтиламина, образуя винилалкилкетоны с выходом 52—65%. Один из оптических изомеров I, выделенный из эфирного р-ра, имел т. пл. 146—149°, $[\alpha]^{20}D$ 82,3 (в виде монокристалла). Других оптических изомеров получено не было. Chem. Abstrs, 1956, № 6, 4102.
И. Брусов

22298. Изучение каталитического действия активированного каолина. III. Взаимодействие высших жирных кислот с фенолами. **Ватанабэ** (活性白土の接觸作用に關する研究. 第3報. フエノールと高級脂肪酸との反應について. 渡邊誠一), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect., 1954, 57, № 8, 579—581 (японск.)

Образование фениловых эфиров было изучено главным образом на лауриновой к-те, при различных молярных соотношениях фенол : к-та в присутствии 1—20% активной глины. Кислотность уменьшается очень быстро в первые 30 мин. Наилучшие условия: соотношение фенол : к-та—1 : 4, содерж. катализатора 2,5%, т-ра 190° и время р-ции 2 часа. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 52324.
И. Брусов

22299. Нефтехимические процессы производства уксусного ангидрида. **Шервуд** (Petrochemical processes for acetic anhydride manufacture. Sherwood Peter W.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 362, 115—123 (англ.)

Обзор промышленных методов синтеза уксусного ангидрида через этилидендиацетат, окислением ацетальдегида, крекингом уксусной к-ты и ацетона. Приводятся данные по произ-ву CH_3COOH в США: 1935 г. 53 000 *т*, 1940 г. 120 000 *т*, 1950 г. 410 000 *т*, 1951 г. 443 000 *т*, 1952 г. 310 000 *т*; планируется довести выработку до 520 000 *т* в 1960 г. и до 820 000 *т* в 1975. Библ. 10 назв. Г. Марголина

22300. **Реакции метилвинилкетона. III. Реакции метилвинилкетона с метиламином, диметиламином и N-этиланилином. Мурата, Араи** (メチルビニルケトンの反應に關する研究. 第3報. メチルビニルケトンとメチルアミン, ジメチルアミンおよび N-エチルアニリン, との反應. 村田二郎, 新井秀男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 8, 578—579 (японск.)

$CH_3COCH{=}CH_2$ (I) (т. кип. 78—82°) обрабатывают CH_3NH_2 (30%-ный водн. р-р) при 20—30° при перемешивании 1,5 ч.; перегоняют и получают фракцию с т. кип. 80—120°/10 *мм*, которую обрабатывают эфиром; растворимый продукт — белые кристаллы (т. пл. 85°), нерастворимый с т. пл. 130°. Эти соединения являются изомерами 1,4-диметил-3-ацетил-4-оксипиперидина (II). 1,4-диметил-3-ацетил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (т. кип. 98—103°/10 *мм*) получают из II восстановлением HCl—Zn с выходом 40%. II в 32%-ном метанольном р-ре CH_3NH_2 при 20° в течение 1 часа дает с выходом 84% $CH_3COCH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 56,5—58°/20 *мм*. Аналогично получен N-(β-ацетилэтил)-N-этиланилин (т. кип. 123—127°/3 *мм*, выход 70%) из I и этиланилина при 35—40° в течение 1 часа. Часть II см. РЖХим, 1956, 74893. И. Брусов

22301. **О последовательности реакций в процессе деструктивной гидрогенизации бензола. Калечиц И. В., Павлова К. А.,** Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 87—93

Для доказательства консекутивности р-ций при деструктивной гидрогенизации (ДГ) бензола: $C_6H_6 \rightarrow C_6H_{12}$ (I), $C_6H_{12} \rightarrow$ метилциклопентан (II), метилциклопентан → циклопентан + гексаны (III) — проводились опыты ДГ бензола на лабор. проточной установке над WS_2 (50 *г*) при давл. 300 *ата*, т-ре 420° и при объемных скоростях, от 0,5 до 4, соответствовавших различному времени контакта. Для процессов I, II, III были приняты ур-ния первого порядка и из данных по составу гидрогенизатов были рассчитаны соответствующие константы скорости р-ции: K_1 1,36; K_2 1,8; K_3 0,5. Обратно рассчитанные составы гидрогенизата по константам и в зависимости от времени контакта отклонялись от эксперим. значений в большинстве случаев не более 5% и в единичных точках не более 10—12%. Полученные результаты подтверждают для принятых условий ДГ консекутивность р-ций I, II, III и что расщепление циклогексана происходит не непосредственно, а после изомеризации в метилциклопентан. А. Равикович

22302. **Разделение *о-* *м-* и *п*-ксилолов и этилбензола химическим путем. Буржоль** (Séparation dex xylènes ortho-, méta- et para- et de l'éthylbenzène par voie chimique. Séparation sélective en continu de manière à pouvoir utiliser des appareils en ferrosilicium. Bourjol Georges), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3, 214—219 (франц.; рез. англ., исп.)

Усовершенствован способ разделения ксилолов избирательным сульфированием *м*-ксилола (I) с последующим селективным десульфированием (Д). Процесс Д можно проводить непрерывно, что позволяет применять аппаратуру из сплава Fe—Si, устойчивого против 60%-ной H_2SO_4 при 115—160°. Предлагаемый метод позволяет получать ксилолы 98—99%-ной чистоты. Неочищ. ксилол, содержащий 52% I, обрабатывают при 25—30° таким кол-вом 90%-ной H_2SO_4, чтобы после сульфирования получить в водн. фазе отношение $H_2SO_4 : (H_2SO_4 + H_2O) = 0{,}77$, и перемешивают 9 час., постепенно повышая т-ру от 30 до 70°. При этом сульфируется 97% I и ~ 20% других изомеров. При применении 80—82%-ной H_2SO_4 достигают почти полной селективности сульфирования, но при этом нужное кол-во к-ты увеличивается в 4—5 раз. Для Д смесь сульфокислот поступает в колонну (К) из Fe—Si высотой 85 *см*, наполненную стеклянными кольцами Рашига и кусочками пемзы. Т-ру поддерживают 105—108° и добавляют воду, чтобы отношение $H_2SO_4 : (H_2SO_4 + H_2O)$ было 0,6. При этом отделяют несульфированные углеводороды. Затем для Д метаизомера жидкость поступает во 2-ю К (т-ра 120—125°). В 3-й К при 130—135° идет Д *п*-изомера. В 4-й колонне при т-ре 145—150° Д заканчивают и получают разб. H_2SO_4, которую регенерируют. Приведена схема колонны. В. Красева

22303. **Хлорирование бензола в двухтрубчатом барботажном реакторе. Хатта, Сёдзи** (二重管氣泡式反應器によるベンゼンの鹽素化の研究. 八田四郎次, 庄子喜代治), 化學工學, Кагаку кагаку, Chem. Eng. (Tokyo), 1955, 19, № 10, 482—486 (японск.; рез. англ.)

Хлорирование бензола проводилось в спец. сконструированном двухтрубчатом реакторе с целью получения высоких выходов хлорбензола и предупреждения образования дихлорбензола. Реактор загружают бензолом через внутреннюю трубку, которая изготовляется из железа и имеет несколько отверстий в нижней части для циркуляции жидкости из кольцевого внешнего пространства. Cl_2 смешивают с N_2 и вводят во внутреннюю трубку снизу, он реагирует с Fe с образованием $FeCl_3$, которое является катализатором хлорирования. Выходы хлор- и дихлорбензола определялись при т-рах 30, 50 и 70°. Получены следующие результаты: 1) применение инертного газа (N_2) очень эффективно для циркуляции жидкости и предотвращения образования дихлорбензола; 2) при т-ре 30° хлорбензол получен с очень высокими выходами (в некоторых опытах свыше 98%) без заметного образования дихлорбензола; 3) хлорирование замедлялось наличием в газе небольшого кол-ва воды. И. Брусов

22304. **Способ получения терефталевой кислоты из толуола и хлорангидрида карбаминовой кислоты. Рунге, Рейнхардт, Кюнханс** (Über ein Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure aus Toluol und Harnstoffchlorid. Runge Franz, Reinhardt Herbert, Kühnhanss Gerhard), Chem. Technik, 1956, 8, № 11, 644—649 (нем.)

Терефталевую к-ту (I) и ее эфиры получают по схеме: $C_6H_5CH_3 + ClCONH_2 \rightarrow$ *п*-$H_2NCOC_6H_4CH_3 \rightarrow$ NaOOCC$_6$H$_4$CH$_3$-*п* → NaOOCC$_6$H$_4$COOK-*п* → HOOCC$_6$H$_4$COOH-*п* → ROOCC$_6$H$_4$COOR-*п*. Хлорангидрид карбаминовой к-ты (II) получают пропусканием смеси $COCl_2$ и NH_3 в соотношении 1,05 : 1 через аппарат из чистого Ni при 500° и времени р-ции 8—10 сек. Продукты р-ции необходимо быстро охлаждать, так как при т-рах > 25° II быстро разлагается. Аппарат производительностью 40 *моль/час* II состоит из трубки (600—700 *мм* длиной), смесителя и двух холодильников. В зависимости от т-ры выход II от 15% при 200° возрастает до 90—92% при 410—500° и падает до 54% при 590°. II можно стабилизировать превращением в твердый аддукт с $AlCl_3$; образование аддукта экзотермично (13,6 *ккал/моль*); II устойчив в течение 24 час. в р-ре $ClCH_2CH_2Cl$ или других органич. р-рителях при охлаждении. В реактор, устойчивый к коррозии, емк. 100 *л* помещают 25 *л* $ClCH_2CH_2Cl$, охлаждают до 0°, прибавляют р-р 11,2 *л* свежеприготовленного II в 7 *л* $ClCH_2CH_2Cl$, при перемешивании и

охлаждении прибавляют 26,7 *кг* техн. безводн. $AlCl_3$ в течение 1 часа при т-ре не выше 20°, постепенно прибавляют 19 *кг* $CH_3C_6H_5$, т-ра растет до 40°, а через час смесь нагревают медленно до 55° и перемешивают при этой т-ре 2—3 часа, охлаждают до 20°, выливают на измельченный лед, отгоняют с паром $ClCH_2CH_2Cl$ (который содержит следы $CH_3C_6H_5$ и после высушивания может быть использован снова), охлаждают, осадок отделяют на центрифуге, получают 39—40 *кг* *n*-$H_2NCOC_6H_4CH_3$, содержащий 20—30% воды, т. пл. 121—142°; выход 82—90%. Замена $AlCl_3$ на $FeCl_3$ приводит к падению выхода до 45—50%; при использовании смеси $AlCl_3 : FeCl_3 = 1 : 1$ выходы такие же, как с чистым $AlCl_3$, однако аддукт *n*-$CH_3C_6H_4CONH_2 \cdot FeCl_3$ не растворим в $ClCH_2CH_2Cl$; при использовании $AlCl_3$, содержащий Fe (до 5%) выходы падают до 62—70%. Р-ция в лабор. масштабах проходит с выходами выше 92%. При омылении неочищ. *n*-$CH_3C_6H_4CONH_2$ 16%-ным NaOH в течение 6—8 час. получают *n*-$CH_3C_6H_4COONa$ с выходом 84—90% (в полупроизводственных масштабах); щелочь берут с 50%-ным избытком; выделяющийся NH_3 можно использовать при получении II. К горячему р-ру, полученному в результате омыления *n*-$CH_3C_6H_4CONH_2$, прибавляют 15%-ный водн. р-р $KMnO_4$ (115—122% от теоретич. кол-ва); нагревают 8 час. при 80—90°, избыток $KMnO_4$ восстанавливают, отфильтровывают MnO_2, фильтрат подкисляют конц. HCl, получают I, выход 90%, чистота 99,5—99,7%. При окислении чистой *n*-$CH_3C_6H_4COOH$ выход I 90—92%; окисление экзотермично (184 *ккал/моль*). Одновременно омыление и окисление не выгодно, так как после р-ции остаются небольшие кол-ва $HOOCC_6H_4CONH_2$-*n*. Сильнощел. смесь $NaMnO_4$—MnO_2 дает возможность проводить омыление и окисление в одну стадию: смесь $NaMnO_4$—MnO_2 кипятят 10 час. с сырым *n*-$CH_3C_6H_4$-$CONH_2$ в воде, получают I, выход 85%; $HOOCC_6H_5CO$-NH_2-*n* отсутствует. Высушенную I этерифицируют смесью CH_3OH и H_2SO_4 с выходом 87—93%, т. пл. 141° (из CH_3OH). Этерификация I через $ClCOC_6H_4$-$COCl$-*n* (получают с помощью $COCl_2$ или PCl_5) CH_3OH проходит быстро, но этот путь дороже первого. Синтез проведен в полузаводском масштабе с производительностью 700—800 *кг* I в месяц. Общий выход I, считая на II, в среднем 59—60% и максим. 62,4%. Достоинство процесса — высокая чистота I, доступность исходных и вспомогательных в-в; недостаток — многоступенчатость и необходимость использования больших кол-в $AlCl_3$. Приводится технологич. схема процесса.

Г. Швехгеймер

22305. Получение мононитро-*n*-цимола. Коб, Лангуэрти (Mononitration of *p*-cymene. Kobe Kenneth A., Langworthy Eugene M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 801—806 (англ.)

Эксперименты проводились в реакторе-смесителе при перемешивании со скоростью 15 000 об/мин двумя мешалками, вращающимися в противоположных направлениях. В рекатор загружают половину всего кол-ва H_2SO_4, включают мешалки, медленно при перемешивании прибавляют весь *n*-цимол (I), смесь к-т (всю HNO_3 и другую половину H_2SO_4) добавляют с постоянной скоростью в течение определенного времени, удерживая т-ру в пределах ± 1° добавлением твердой CO_2; реакционную смесь перегоняют с паром. Наилучший выход 2-нитро-*n*-цимола (II) (89%) получен при следующих условиях проведения процесса: т-ра 10°, мол. соотношение $HNO_3 : I = 0,9$, вес. соотношение $H_2SO_4 : I = 4$, начальная конц-ия H_2SO_4 85%. В качестве побочного продукта образуется ~ 12% *n*-нитротолуола. 3-нитро-*n*-цимол не образуется. При вышеуказанной начальной конц-ии H_2SO_4 динитропродукт образуется лишь в следах, его кол-во может увеличиваться до нескольких процентов при конц-ии H_2SO_4 90%. Основной побочный процесс — окисление в этих условиях т-ры, конц-ии к-ты и эмульгирования снижается до минимума. Показана роль эмульгирования — при применении одной мешалки вместо двух выход II снижается до 65—72%. Эмульгируемость I и $C_6H_5CH_3$ очень близка, а C_6H_6 эмульгируется немного труднее. Однако при нитровании I эмульгируемость играет значительно более важную роль, чем для других ароматич. углеводородов. Данный процесс может быть применен для нитрования других легкоокисляющихся углеводородов и может быть использован в промышленности.

Г. Швехгеймер

22306. Образование изомеров при нитровании хлорбензола. Бибер, Шериг (Effect of process conditions on formation of isomers in nitration of chlorobenzene. Bieber Harold H., Schurig W. Fred), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 832—837 (англ.)

Изучалось влияние содержания HNO_3, конц-ии H_2SO_4, т-ры и времени нитрования на соотношение изомеров при нитровании C_6H_5Cl. К 143 *г* C_6H_5Cl прибавляют нитрующую смесь при перемешивании 685 об/мин. в течение 120 мин. при определенной т-ре, перемешивают 2 часа при той же т-ре, охлаждают < 70°, органич. слой промывают при 70° горячей водой (2 раза по 100 *мл*), затем 100 *мл* 2%-ного Na_2CO_3 и еще раз 100 *мл* горячей воды; кислый слой из р-ции разбавляют равным весовым кол-вом льда, объединяют с промывными водами, экстрагируют $CHCl_3$ (3 раза по 200 *мл*), $CHCl_3$-р-р нейтрализуют, промывают и упаривают на паровой бане, остаток объединяют с органич. слоем и отгоняют все в-ва, кипящие до 90°/711 *мм*, в остатке получают продукт р-ции. Проведен подсчет материального баланса по HNO_3 (во всех случаях, кроме одного опыта, > 95%). Изменение конц-ии HNO_3 от 3 до 25%, при начальной конц-ии (НК) H_2SO_4 75—80%, т-ре 30—70° и мол. избытке HNO_3 2—8%, не оказывает существенного влияния на соотношение изомеров в продукте р-ции. Нитрование при 75° (смесь к-т прибавляют 1,5 часа, перемешивают 1 час), мол. избытке HNO_3 1,3 и 5% и постоянном составе смеси к-т также не вызывает изменений в соотношении изомеров. При определенной т-ре нитрования (50 и 70°) образование изомеров является линейной функцией конц-ии H_2SO_4 в отработанной кислой смеси; содержание *n*-нитрохлорбензола уменьшается с увеличением конц-ии H_2SO_4, а также с увеличением т-ры; содержание *о*-нитрохлорбензола увеличивается с повышением конц-ии H_2SO_4 и повышением т-ры; содержание *м*-нитрохлорбензола понижается с повышением конц-ии H_2SO_4. Ряд опытов, проведенных при НК 70% (50—110°), 75% (15—110°), 80% (от —5 до —90°) и 85% (50 и 70°), показывает, что образование изомеров является линейной функцией т-ры нитрования при постоянной НК и может быть выражено: процент *n*-нитрохлорбензола = [— 0,0027 (% H_2SO_4 в отработанной смеси к-т) + 0,13] *t* + 70,2 (где *t* — т-ра нитрования в °C). Время нитрования не влияет на соотношение изомеров в продукте р-ции. Исходя из предположения, что изменение распределения изомеров с т-рой является функцией энергии активации, авторы дают ф-лы для определения скоростей образования всех трех изомеров.

Г. Швехгеймер

22307. Извлечение ди(2-фурил)-метана из полимера фурфурилового алкоголя. Сёно, Хатихама (フルフリルアルコール初期縮合物よりジ -2- フリルメタンの分離. 庄野利之, 八浜義和), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 861—862 (японск.)

Фурфуриловый алкоголь полимеризуют в присутствии H_2SO_4 при 95° в течение 15 мин. или же при длительной перегонке с паром. Экстракцией эфиром выделяют ди-(2-фурил)-метан — бесцветное масло с т. кип. 63—67°/9 *мм*, $n^{22}D$ 1,4912; Hg-производное $C_9H_7O_2 \cdot HgCl_2$, т. пл. 149°. И. Брусов

22308 П. **Способ выделения ненасыщенных простых эфиров из продуктов расщепления ацеталей. Роттиг, Литен** (Verfahren zur Isolierung von ungesättigten. Äthern aus Acetal-Splaltprodukten. Rottig Walter, Liethen Otto) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 952805, 22.11.56

Ненасыщенные простые эфиры, получаемые термич. расщеплением ацеталей при атмосферном или повышенном давлении, выделяют азеотропной разгонкой, используя в-ва, дающие с присутствующим спиртом азеотропную смесь, т-ра кипения которой лежит ниже т-ры кипения продукта расщепления. В качестве в-в, образующих азеотроп, применяют ароматич. (C_6H_6 и $CH_3C_6H_5$), алифатич. (C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16}, C_8H_{18} или соответствующие олефины) и нафтеновые (циклогексан, метилциклогексан) углеводороды, а иногда галоидопроизводные этих углеводородов в кол-ве на 10—20% больше, чем необходимо для образования азеотропа. Отгоняющийся азеотроп может быть вновь использован для ацетализации с добавлением соответствующего кол-ва альдегида. Перед разгонкой можно удалить часть спирта промыванием водой. Продукты расщепления ацеталей могут содержать некоторые кол-ва сложных эфиров, которые удаляют кратковременным нагреванием с небольшими кол-вами щелочи (напр., NaOH или KOH); образующиеся соли удаляют промыванием водой после перегонки. Этим методом можно обрабатывать продукты разложения ацеталей, получаемых из альдегидов или спиртов, синтезированных р-циями карбонилирования. Альдегиды можно частично гидрировать до спиртов, чтобы получить смесь альдегида и спирта в стехиометрич. кол-вах, необходимых для получения ацеталя. 400 *г* продуктов расщепления (при 150°) ацеталя (получен взаимодействием 1 моля C_2H_5CHO и 2,2 моля C_4H_9OH в присутствии HCl (к-ты) и C_6H_{14} для удаления воды) смешивают с 700 *г* $CH_3C_6H_5$ и фракционируют; при 105° отгоняется азеотроп $C_4H_9OH — CH_3C_6H_5$, содержащий 30% C_4H_9OH; после отгонки всего C_4H_9OH т-ра возрастает до т-ры кипения $CH_3C_6H_5$; при 121° начинает переходить $CH_3CH{=}CHOC_4H_9$ (чистота 96%), содержащий небольшие кол-ва высокомолекулярных спиртов и сложного эфира. Если перед азеотропной разгонкой к смеси добавить 2,5 *г* KOH и 7,5 *г* CH_3OH и кипятить 2 часа, а затем обработать, как описано выше, то содержание сложного эфира в $CH_3CH{=}CHOC_4H_9$ уменьшается в 10 раз; такой же результат получен без прибавления CH_3OH. Если вместо $CH_3C_6H_5$ использовать *н*-C_7H_{16}, то азеотроп $C_4H_9OH—C_7H_{16}$ имеет т. кип. 94° и содержит ~17% C_4H_9OH; продукт содержит 97% $CH_3CH{=}CHOC_4H_9$, 3% спиртов и немного сложного эфира. 698 *г* азеотропа $C_4H_9OH—CH_3C_6H_5$ смешивают с 1 молем C_2H_5CHO и конденсируют в присутствии 0,01 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ с добавкой 86 *г* *н*-C_6H_{14}, получают 21 *г* водн. фазы, содержащей 1 *г* C_2H_5CHO; при расщеплении отгоняется *н*-C_6H_{14} (~ 70°), затем отгоняется азеотроп $C_4H_9OH—CH_3C_6H_5$ (~105°), после этого — $C_6H_5CH_3$(~ 110,5°) и при ~ 150° происходит расщепление $CH_3CH_2CH(OC_4H_9)_2$ на $CH_3CH{=}CHOC_4H_9$ и C_4H_9OH. Смесь 563 *г* ($CH_3CH{=}CHOC_3H_7 + C_3H_7OH$), 4 *г* KOH и 820 *г* циклогексана кипятят 2 часа и разгоняют; при ~75° отгоняется азеотроп $C_6H_{12}—C_3H_7OH$, содержащий 18% C_3H_7OH, затем при 80° C_6H_{12}, а при 95—96° $CH_3CH{=}CHOC_3H_7$ 97,5%-ной чистоты, содержащий небольшое кол-во спирта. Г. Швейхгеймер

22309 П. **Способ непрерывного получения изопропилнитрата. Бентли, Трастон** (Verfahren zur fortlaufenden Herstellung von Isopropylnitrat. Bentley Roy, Thruston Mervyn Nisbet) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 946892, 9.08.56

Изопропилнитрат (I) получают непрерывной отгонкой легколетучих продуктов из нагретой смеси HNO_3 и *изо*-C_3H_7OH (II), которые вводят раздельно в реакционную массу; в последней для разложения HNO_2 поддерживают значительную конц-ию (не менее 3%) мочевины (III); II вводят в газообразной форме с небольшим перегревом под поверхность реакционной смеси. II применяют в форме азеотропной смеси с водой или с большим содержанием воды. Конц-ия HNO_3 должна быть 35—60%, включая связанную с III. В 40%-ную HNO_3, содержащую 10 вес.% III, нагретую до 106°, по-отдельности вводят 70%-ную HNO_3, 42%-ный водн. р-р III и под поверхность жидкости 87%-ного водн. I в соотношении 120 : 19 : 69. От реакционной смеси при т-ре жидкости 106° и т-ре паров 102° отгоняют смесь продуктов (отгонка должна быть непрерывной, во избежание энергичного разложения), которую охлаждают до 20°, причем отделяется верхний слой — азеотропная смесь II с водой и нижний слой I, который промывают двойным объемом воды, выход I — 76%. Приведена схема технологич. процесса. В. Уфимцев

22310 П. **Способ получения окиси этилена. Ландау** (Process for the preparation of ethylene oxide. Landau Ralph) [Chempatents, Inc.]. Пат. США 2766261, 9.10.56

Газовую смесь [0,5—10 об.% этилена (лучше 1,5—5%), 3—20 об.% O_2 (лучше 5—8%) и инертные газы (до 10% CO_2, остальное — N_2)] пропускают со скоростью 1,5—18 *м/сек* (лучше 6,1—13,8) через трубчатую реакционную зону (длина трубок 3,5—7,6 *м*, диам. 12,5—50 *мм* с Ag-содержащим катализатором (К) при 150—400° (предпочтительно 220—280°) и 1—35 *ати* (лучше 10,5—15,8 *ати*); в результате частичного окисления уходящие газы содержат 0,1—3,0% окиси этилена (ОЭ) и 0,1—8% этилена; падение давления по длине трубок составляет 0,42—3,5 *ати*, время контактирования 0,1—6 сек. (предпочтительно 0,4—1,5 сек). К представляет собой смесь 3—30 вес.% порошка Ag и 1—25 вес.% щел.-зем. солей карбоновых к-т (считая на Ag) в качестве активатора, нанесенного на инертном неорганич. носителе, в виде гранул неправильной формы с поверхностью 0,002—10 $м^2$ на 1 *г* и средним диам. 0,5 *см*, но не более половины диаметра трубки. Реактор, состоящий из ряда вертикальных трубок из нержавеющей стали диам. 22 *мм*, длиной 6,8 *м*, заключенных в терморегулирующую баню при 247° (дифениловый эфир), заполняют К на длину 6,1 *м*. Для получения К смешивают водн. р-р $AgNO_3$ с небольшим избытком NaOH, осадок Ag_2O тщательно промывают, переносят в водн. кислый р-р лактата Ca или Ba (pH 4—6,5), содержащий 5—12 вес.% Ca или Ba, считая на Ag, затем добавляют плавленый глинозем в гранулах диам. ~ 0,95 *см*, смесь, слегка помешивая, медленно испаряют, гранулы сушат при 105—110° в течение 4—10 час., прокаливают 1—5 час. при 330—400° на воздухе или в атмосфере инертного газа; гранулы должны обладать следующими свойствами: пористость 41—45 об.%, поглощение H_2O 20—23 вес.%, плотность 2,1—1,9 $г/см^3$, поверхность 0,0025—0,0057 $м^2/г$. Смесь O_2 и этилена под давл. 10,5 *ати* пропускают через реактор со скоростью 8,85 *м/сек*, затем смесь подают в скруббер, который при 10 *ати* орошается р-ром, поглощающим ОЭ, из которого в регенераторе извлекается ОЭ; время контактирования 0,7 сек. При подаче смеси, состоящей из 5% CO_2, 5% этилена, 6% O_2, остальное — N_2, выходя-

щие газы содержат 1% ОЭ. В другом примере К, активированный, как указано выше, лактатом Ва (носитель — карбид кремния) в гранулах диам. 0,95 *см*, загружают в вертикальный трубчатый реактор диам. 25 *мм* на высоту 107 *см*. В трубки со скоростью 200 *л/час* подают смесь 5% этилена, 6% O_2, 89% N_2, при этом конверсия 29%, выход ОЭ 76,3%. При этих параметрах процесс может продолжаться 200 час., в случае применения в качестве активатора ацетата бария — свыше 400 час. И. Дорман

22311 П. Способ переработки водорастворимых продуктов карбонилирования. Пистор, Кёльш (Verfahren zur Aufarbeitung von wasserlöslichen Carbonylierungsprodukten. Pistor Joachim, Kölsch Walter) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 950549, 11.10.56

Водорастворимые продукты карбонилирования (ПК), содержащие Ni- или Со-соединения в растворимой форме, разгоняют на предгон, содержащий только небольшое кол-во ПК, главную фракцию, состоящую почти из чистого ПК, и остаток, представляющий прозрачный р-р, и подвергают противоточной экстракции смеси предгона и остатка органич., не смешивающимся с водой и плохо растворяющим ПК р-рителем и водой. Органич. р-рители, применяющиеся для противоточной экстракции, должны иметь низкую т-ру кипения (насыщ. алифатич. углеводороды, C_6H_6 и его гомологи, алициклич. углеводороды,— напр., циклогексан); экстракцию проводят при обычной т-ре, лучше непрерывным способом; в органич. р-ритель экстрагируются высококипящие органич. побочные продукты. Кол-во воды для экстракции регулируют таким образом, чтобы получать водн. р-р катализатора желаемой конц-ии; нет необходимости отделять ПК от этого водн. р-ра. ПК, содержащий в основном C_2H_5COOH и полученный в присутствии Ni-катализатора, разделяют в ректификационной колонне на предгон, содержащий 23% C_2H_5COOH, основную фракцию, состоящую из почти чистой C_2H_5COOH, и остаток, содержащий 91% C_2H_5COOH и 7,8% Ni; предгон и остаток вместе содержат 5% от общего кол-ва C_2H_5COOH. 500 вес. ч./час остатка и 100 вес. ч./час. предгона вводят в экстракционную колонну, в которую сверху подают 4000 вес. ч./час воды, а снизу 100 вес. ч./час октана; снизу колонны получают 4300 вес. ч./час водн. р-ра, содержащего 10,9% C_2H_5COOH и 0,9% Ni, а сверху отводят 90 вес. ч./час октана, содержащего 2,2% C_2H_5COOH. Таким способом выделяется ~98% C_2H_5COOH из предгона и остатка и 99% Ni, используемого в р-ции карбонилирования. Образующийся водн. р-р катализатора можно снова использовать в синтезе C_2H_5COOH. Приводятся технологич. схема экстрактора и его описание. Г. Ш.

22312 П. Способ получения дигалоидзамещенных простых диэфиров и их применение. Бондью, Линтнер (Procédé de préparation de diéthers-oxydes dihalogénés, produits ainsi obtenus et leurs applications. Bondiou Jean-Claude, Lintner Josef) [Bozel-Maletra (Soc. Industrielle de Produits Chimiques)]. Франц. пат. 1114902, 18.04.56

Для получения дигалоидзамещ. диэфиров общей ф-лы ROCHXCHXOR и R′OCHXCHXO, где X — галоид, R — алкил, R′ — алкенил, глиоксаль (I), вводят в р-цию со спиртом или гликолем и с газообразным HX (I в виде конц. водн. р-ра или полимера). Полученный дигалоидзамещ. диэфир отделяют кристаллизацией или экстрагируют р-рителем, напр. CH_2Cl_2, CCl_4, $C_2H_5OC_2H_5$. В смесь 220 ч. I в виде 78%-ного порошка и 425 ч. CH_3OH вводят 10 ч. HCl-газа, затем при перемешивании нагревают до 40—50° до полного растворения I. Охлаждают до 0—15° и пропускают 365 ч. сухого HCl. Кристаллы отсасывают, промывают холодным CH_3OH и эфиром. Получают 380 ч. $CH_3OCHClCHClOCH_3$, выход 80%, т. пл. 70,5°. Применяя 810 ч. HBr-газа, получают $H_3COCHBrCHBrOCH_3$, т. пл. 72° (из CCl_4). К 435 ч. I в 435 ч. воды прибавляют 1330 ч. CH_2Cl_2 и при 0° пропускают HCl-газ до насыщения, затем при той же т-ре приливают 690 ч. C_2H_5OH, продолжая насыщение HCl-газом. Отделяют нижний слой, сушат над $CaCl_2$ и отгоняют CH_2Cl_2. Остаток перегоняют в вакууме. Получают 1100 ч. $C_2H_5OCHClCHClOC_2H_5$, т. кип. 90°/40 *мм*, d^{20} 1,135, т. пл. 17°. Смесь 500 ч. 60%-ного I, 284 ч. $(HOCH_2)_2$ и 800 ч. CCl_4 при 5° насыщают под небольшим давлением HCl-газом. Отделяют нижний слой, содержащий CCl_4 и 2,3-дихлордиоксан (II), к нижнему слою добавляют 800 ч. CCl_4 и опять насыщают HCl, эту операцию повторяют 3 раза. Порции, содержащие II, объединяют, отгоняют р-ритель и перегоняют в вакууме. Получают 193,5 ч. чистого II, т. кип. 89—95°/23 *мм*. Полученные в-ва являются промежуточными продуктами для синтезов. В. Красева

22313 П. Получение метилизобутилкетона. Бройх, Мёнкемейер (Verfahren zur Herstellung von Methylisobutylketon. Broich Franz, Mönkemeyer Karl) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 961619, 23.05.53

Диацетоновый спирт (I) обрабатывают H_2 в присутствии катализатора гидрирования и органич. или минер. к-ты (фосфорная, борная, борновольфрамовая, HCOOH, H_3CCOOH, H_5C_2COOH, жирноароматич. карбоновые к-ты) при повышенной т-ре и желательно под давлением. 857 ч. I обрабатывают H_2 в присутствии 17 ч. лед. CH_3COOH и 18 ч. Cu-Cr-контакта (без носителя) 4 часа при 200° и 270 *ати* в качающемся автоклаве емк. 1 *л*. Получают (в %): 36,5 ацетона, 19,2 метилизобутилкетона (II), 20,7 *изо*-C_3H_7OH (III), 4 метилпентанола и 10 высококипящих в-в (остальное вода). 857 ч. 10 высококипящих в-в (остальное вода). 857 *г*. I в тех же условиях, но в присутствии 430 ч. воды образуют 45% продуктов распада и воды и 48% II. В трубу для гидрирования помещают катализатор (17,3% Cu, 16,6% H_3PO_4, 0,41% Cr на силикагеле) и пропускают 0,2 *л/час* I на 1 *л* катализатора при 200° и давлении H_2 300 *ати*. Органич. фаза содержит (в %): 12,4 ацетона, 6,6 III, 72 II и 7,9 окиси мезитила. С учетом в-в, содержащихся в водн. фазе, получают (в %): 13,9 воды, 10,4 ацетона, 7,4 III, 60,6 II (70% теор.) и 6,6 окиси мезитила. II является р-рителем и исходным в-вом для дальнейших синтезов. Б. Фабричный

22314 П. Оксосинтез. Паркер, Хиллард (Oxosynthesis process. Parker Paul T., Hillard George O., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 518756, 22.11.55

Альдегиды получают в аппарате А из олефинов, имеющих на 1 атом С меньше, чем получаемый альдегид, CO и H_2 в присутствии слоя катализатора, содержащего металл, способный к образованию карбонилов (напр., Co). Образующийся карбонил металла растворяется в жидких продуктах р-ции. Последние отделяют от газов и подают в аппарат Б, где при повышенной т-ре в присутствии H_2 карбонил разлагается, CO-содержащий газ удаляется, а металл осаждается на слое твердого носителя. Свободные от карбонила альдегиды выводят и восстанавливают. При понижении кол-ва металла в катализаторе, находящемся в А, до критически минимального, периодически переключают потоки в-в, проводя оксосинтез, напр., в Б и разложение в А. Приводится технологич. схема. Ю. Г.

22315 П. Синтез органических соединений из CO и H_2. Мак-Грат, Хилл (Synthesis of organic compounds. McGrath Henry C., Hill Luther Randolph) [M. W. Kellogg Co.]. Канад. пат. 515751, 16.08.55

Вещества с > 1 атомом С получают из СО и H_2 в удлиненном реакторе, вводя в него снизу газ (со скоростью в реакторе $> 1{,}5$ *м/сек*, лучше 2,5 *м/сек*) и пылевидный Fe-катализатор, активированный щелочью, по крайней мере часть частиц которого > 250 μ. В суспензии катализатора в газе при плотности ее $\leqslant 400$ *кг/м³* при 288—344° и 0,7—35 *ат* реагирует бо́льшая часть СО. Т-ру в реакторе регулируют непрямым обменом с в-вом, т-ра которого в основном ниже т-ры р-ции. Вверху реактора газы проходят узкий канал, отделяются от катализатора в сепараторе с фильтрами и охлаждаются. Из жидкой фазы выделяют целевые продукты, а по крайней мере часть газов возвращают в цикл при соотношении (по объему) возврата к свежему газу от 0,5 : 1 до 10 : 1. Из сепаратора катализатор вводят в реактор в кол-ве $\geqslant 64{,}2$ *кг/м³* газа при $\geqslant 294°$. По крайней мере часть катализатора в сепараторе отдувают H_2 содержащим газом. Дана схема реактора. Ю. Голынец

22316 П. **Способ получения кислородсодержащих органических соединений. Нинбург, Кёльш, Эккерт** (Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Nienburg Hans Jürgen, Kölsch Walter, Eckert Ernst) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 946621, 2.08.56

Олефины, содержащие > 5 атомов С, обрабатывают СО и H_2 при нагревании под давлением в присутствии водн. р-ра Со-соли. Водн. р-р Со-соли вводят в аппарат сверху, а снизу вверх пропускают газ и жидкий олефин; одновременно удаляют со дна аппарата отработанный водн. р-р катализатора. В вертикальную трубу (объем 3,5 *л*, высота 2 *м*), наполненную 2 *л* колец Рашига (диам. 6 *мм*), вводят при т-ре р-ции 180° 1000 *мл/час* смеси гексиленов [т. кип. 60—70°, йодное число (ЙЧ) 300, d^{20} 0,698] и 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра Со-ацетата и одновременно снизу вводят такое кол-во газа ($CO : H_2 = 1 : 1$) при давл. < 300 *ат*, чтобы удалялось 0,5 *м³/час* отработанных газов. Снизу удаляют 100 *мл/час* водн. р-ра. Продукты р-ции, отходящие сверху, пропускают через холодильник в сепаратор, из которого удаляют ~ 900 *г/час* смеси гептаналей, выход 96,5%, ЙЧ $\sim$ 10, *d* 0,830. В нижнюю часть трубы при 180° вводят 500 *мл/час* диизобутилена, в верхнюю треть 50 *мл* свежеприготовленного 5%-ного водн. Со-ацетата и одновременно снизу такое кол-во газа ($CO : H_2 = 1 : 1$) при давл. < 350 *ат*, чтобы удалялось 0,25 *м³/час* отработанных газов; снизу удаляют 50 *мл/час* водн. жидкости, из которой 50% содержавшегося в ней Со переходит в органич. фазу; одновременно перекачивают 1 *л/час* этого водн. р-ра Со-катализатора из нижнего конца в верхнюю треть трубы. Удаленный р-р катализатора после доведения до нормального содержания Со возвращают в процесс. Из продуктов р-ции, уходящих из верхней части трубы, выделяют ~ 410 *г/час* смеси нонаналей, выход $\sim 97\%$, ЙЧ $\sim$ 6, *d* 0,808. В. Уфимцев

22317 П. **Способ очистки кислородсодержащих органических соединений. Нинбург, Эккерт, Кёльш, Гойлав, Пистор** (Verfahren zum Reinigen von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen. Nienburg Hans Jürgen, Eckert Ernst, Kölsch Walter, Goilav Malte, Pistor Hans Joachim) [Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ 953606, 6.12.56

Продукты, получаемые при оксосинтезе, освобождают от Со и ацеталей противоточной обработкой водой или разб. к-тами при повышенной т-ре и повышенном давлении в колонне, снабженной распределительным устройством. В качестве исходных в-в подходящи такие, которые не смешиваются полностью с водой (напр., из пропилена или высших олефинов). Освобождение от Со проводят при $> 100°$ (лучше 150—250°) и давлении, возникающем в результате испарения воды или создаваемым инертным газом (напр., N_2). Время обработки тем меньше, чем выше т-ра; для подавления побочных р-ций время контакта необходимо сокращать до минимума. При использовании к-т предпочтительна 1—10%-ная фосфорная к-та; время от времени или непрерывно выводят часть отработанной жидкости и вводят эквивалентное кол-во свежей. В вертикально расположенную трубку для высоких давлений емк. 3 *л* и длиной 2 *м*, наполненную 2 *л* колец Рашига диам. 6 *мм*, подают снизу 2,5 *л/час* сырого продукта оксосинтеза [получен при обработке гексиленовой фракции (т. кип. 60—70°) смесью СО и H_2 (1 : 1) при 180—300 *ат*], одновременно сверху подают 0,5 *л/час* 5%-ную водн. H_3PO_4; обработка производится при 220° и 25 *атм* (N_2); органич. слой отбирают сверху; водн. к-та выводится из низа колонны и вводится в рецикл со скоростью 3 *л/час*, а 0,5 *л/час* разб. к-ты выводится из процесса; из головы колонны продукт проходит через холодильник в сепаратор, из которого отводят в 1 час 30 *л* газов и 2,5 *л* неочищ. альдегида, который характеризуется следующими данными (в скобках — данные до обработки): йодное число 10(10), число нейтр-ции 8(8), число омыления 12(12), гидроксильное число 80(30), карбонильное число 320(309), содержание Со 0% (0,06%); увеличение гидроксильного числа указывает на расщепление ацеталя. В аналогичном опыте вместо водн. H_3PO_4 используют чистую воду (Со отделяется в виде гидрата окиси), получают альдегид такой же чистоты, как и в первом опыте. Г. Ш.

22318 П. **Способ получения кетополиенов. Дорп, Аренс, Инхоффен** (Verfahren zur Herstellung mehrfach urgesättigter Ketone. Dorp David Adriaan van, Arens Josef Ferdinand, Inhoffen Hans-Herloff) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 946985, 9.08.56

Нитрилы полиенкарбоновых к-т обрабатывают алкил-Mg-галогенидами, продукты взаимодействия разлагают и выделяют соответствующие кетоны. Р-цию проводят в отсутствие воздуха в высококипящих р-рителях, в особенности в простых эфирах фенолов, напр. в анизоле. К р-ру CH_3MgBr (из 12,3 *г* Mg) в 100 *мл* эфира (в атмосфере чистого сухого N_2) прибавляют 125 *г* анизола, высушенного над Na, нагревают до 90° и при размешивании добавляют по каплям р-р 69 *г* нонилиденацетонитрила в 80 *мл* анизола в течение ~ 30 мин.; нагревают еще 30 мин. при 90°; по охлаждении отделяют эфирный слой, промывают, сушат и перегонкой выделяют 40,5 *г* кетона ф-лы $C_{16}H_{26}O$, желтое масло, т. кип. 90—100°/10^{-3} *мм*. Для очистки р-р 20,25 *г* этого кетона в 50 *мл* спирта при 50° смешивают с р-ром 7,5 *г* Na-ацетата и 9,9 *г* хлоргидрата семикарбазида в 25 *мл* воды и размешивают до гомогенности; после 16 час. выкристаллизовывается 11,3 *г* семикарбазона, т. пл. 168—169° (испр.), из фильтрата дополнительно выделяют еще 1 *г*. Семикарбазон (20 *г*) встряхивают при 20° со смесью 20 *г* конц. H_2SO_4, 30 *мл* воды и 150 *мл* спирта, прибавляют 100 *мл* петр. эфира и 100 *мл* воды, отделяют органич. слой, а водн. слой дважды извлекают петр. эфиром, органич. слой промывают водой, сушат и перегонкой выделяют 10,5 *г* очищ. кетона ф-лы $C_{16}H_{26}O$, т. кип. 104—107°/10^{-2} *мм*; в колбе остается в-во с т. пл. 114—115,5° (из петр. эф.). Полученные кетоны применяют в качестве душистых в-в, а также для дальнейшей переработки и получения других полиенов. В. Уфимцев

22319 П. **Окисление углеводородов. Чапман, Косби** (Hydrocarbon oxidation. Chapman Wilbur F., Cosby John N.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2734067, 7.02.56

Углеводороды окисляют в жидкой фазе газообразным O_2 при 150—200° под давлением с получением HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH, ацетона и эфиров. Используются насыщ. алифатич. и алициклич. углеводороды и их смеси, кипящие в пределах 27—100° (напр. газолины, освобожденные от бутановой фракции (Г)). Окисление можно осуществлять воздухом, а также воздухом, обогащенным или обедненным O_2, в присутствии катализаторов, промотирующих частичное окисление углеводородов. Для получения низших алифатич. к-т и уменьшения кол-в ацетона и эфиров необходимо поглощение 590—726 *г* O_2 на 453,6 *г* углеводородов; для увеличения образования ацетона и эфиров необходимо поглощение 317,5—544,3 *г* O_2 на 453,6 *г* углеводородов. При нормальном течении р-ции окисления воздухом содержание CO_2 в хвостовых газах (ХГ) должно быть 3,5—8,5%, а содержание O_2 не больше 3%. При использовании для окисления других газов, содержащих O_2, содержание CO_2 в ХГ должно быть в пределах от 3,5 $x/20\%$ до 8,5 $x/20\%$, а содержание O_2 не выше $3x/20\%$ (x — содержание O_2 в процентах в газе, используемом для окисления). Отделение воды и к-т водн. фазы осуществляют фракционной разгонкой или нейтр-цией к-т щелочами, упариванием и кристаллизацией солей, экстракцией солей водой и другими р-рителями, а также комбинацией перегонки, экстракции и хим. р-ций. Если исходная смесь содержит C_6H_6 или другие ароматич. углеводороды, то их удаляют из смеси, возвращаемой в рецикл. Степень окисления выражается ф-лой $K = a/bc$ (K — степень окисления, изменяющаяся в пределах значений CO_2 и O_2 в ХГ; a — скорость пропускания O_2; b — скорость удаления окисленных продуктов в жидкой фазе; c — скорость подачи свежих углеводородов). Процесс может быть проведен как непрерывным способом, так и периодически. Окислительную колонну загружают 1000 ч. (здесь и далее вес. ч.) Г, 0,25 ч. $Mg(CH_3COO)_2$ и 0,25 ч. $Co(CH_3COO)_2$, растворенных в водн. CH_3COOH (поверхность жидкости в колонне на 122 *см* выше трубки, вводящей воздух), воздух подается при 49—70 *ат*; колонну нагревают до 150°; содержание O_2 и CO_2 при вводе 17—18 и 0,2%, при выводе 0—0,2 и 3,6—5,8% соответственно; воздух прекращают пропускать, когда содержание O_2 в ХГ вырастает до 11%; отделяют водн. слой от масла; водн. слой фракционируют, отбирая фракцию с т. кип. 100—110°; конденсаты, образующиеся в ловушке и угольном абсорбере в процессе окисления, низко- и высококипящую фракции из ректификационной колонки смешивают с 212 ч. свежего Г (всего 1120 ч.), возвращают в окислительную колонну и повторяют процесс; добавляют 155 ч. конденсатов из ловушек и угольного абсорбера, р-цию прекращают, когда содержание O_2 и CO_2 поднимается до 7,4 и 8,6% соответственно; снова отделяют водн. слой от масляного и водн. слой фракционируют; после этого вышеописанную стадию проводят еще 6 раз, каждый раз прекращая окисление при возрастании содержания O_2 в ХГ с 3 до 10—12%, причем получают (указаны: кол-во свежего Г в ч., т-ра кип. фракции, отбираемой из водн. слоя, в °С, и ее кол-во в ч.): 1000, 100—110, 232; 212, 100—133, 301; 179, 101—142, 328; 329, 102—150, 341; 318, 101—142, 326; 280, 103—139, 322; 275, 100—139, 327; 261, —, 340; на 100 ч. газолина получают 61,3 ч. CH_3COOH, 13 ч. HCOOH и 9,4 ч. C_2H_5COOH. В другом опыте окисляют техаский Г, повторяя процесс 4 раза; получают на 100 ч. газолина 57,2 ч. CH_3COOH, 12,9 ч. HCOOH и 9,1 ч. C_2H_5COOH. В аппарат, содержащий остаточную жидкость после завершения предыдущего окисления техасского Г, загружают 9,09 *л* техасского Г, 4,55 *л* низкокипящей фракции и 4,55 *л* высококипящего остатка от окисления, проведенного в присутствии $Mg(CH_3COO)_2$, нагревают до 160°, пропускают воздух под давл. 49 *ат*, отводят ХГ со скоростью 84,95 *дм³/мин* до установления непрерывного окисления газолина и в-в, возвращенных в рецикл, при 190° и 49 *ат* с отбором ХГ со скоростью 141,58—0,54 *дм³/мин*, подачей свежего Г 12,51 *л/час*, отделением низкокипящей фракции и высококипящего остатка от водн. фазы и возвращением в рецикл по мере их образования; водн. фазу отбирают с такой скоростью, чтобы поддерживался постоянный уровень жидкости в окислительной колонне (на ~427 *см* выше вводного распределителя воздуха); в колонне непрерывного действия от водн. фазы отгоняют фракцию с т. кип. 70—90°, которую фракционируют в колонне периодич. действия, отбирая фракцию с т. кип. 40—60° (неочищ. ацетон), а остаток возвращают в окислительную колонну; остаток из колонны непрерывного действия разгоняют в другой колонне непрерывного действия, отбирая фракцию с т. кип. 100—110°, а остаток возвращают в рецикл; чтобы избежать осаждения твердой фазы (в основном янтарной к-ты) в коммуникациях, пропускают остаток от разгонки через кристаллизатор и фильтр перед возвращением остатка в рецикл. Содержание O_2 в ХГ от 0 до нескольких десятков процентов, а CO_2 5—6,5%. На каждые 100 ч. Г получают 48 ч. CH_3COOH, 11,8 ч. C_2H_5COOH, 17,7 ч. HCOOH, 3 ч. $(CH_2COOH)_2$, 18 ч. CH_3COCH_3, 28,8 ч. низко- и высококипящих в-в. Дана схема непрерывного процесса окисления Г. Ш.

22320 П. Димерные жирные кислоты. Гаррисон, Мак-Калеб (Dimeric fatty acids. Harrison Stuart A., McCaleb Kirtland E.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2731481, 17.01.56

Димеры моноолефиновых жирных к-т с 8—22 атомами С, напр. олеиновой к-ты (I) и их эфиров с низшими 1-атомными спиртами, получают нагреванием их при т-ре > 100° (130—150°), в течение 12—48 час. в присутствии 5—30 мол.%, органич. перекиси ф-лы ROOR′, где R — *трет*-алкил, а R′ — *трет*-алкил или *трет*-алкилпероксиалкил (ди-*трет*-бутилперекись, 2,2-*бис*-*трет*-бутилпероксипропан, 2,2-*бис*-*трет*-бутилпероксибутан, 2,2- или 3,3-*бис*-*трет*-бутилпероксипентан). Так, 20 *г* I (кислотное число 198,4; йодное число 88,7) и 0,75 *г* ди-*трет*-бутилперекиси нагревают в атмосфере N_2 24 часа при 130° без перемешивания в закрытом сосуде, после чего добавляют 0,75 *г* перекиси и нагревают еще 24 часа. Летучие продукты отгоняют в вакууме и остаток подвергают высоковакуумной разгонке, после отгонки исходной к-ты получены димерная фракция и полимерный остаток. Димерная фракция отличалась следующими показателями (в скобках приведены теор. данные для димерной к-ты с 2 несопряженными этиленовыми связями): мол. в. 548 (565); кислотное число 186,5 (198); йодное число 91,7 (89,9). Получаемые димеры могут найти применение в лакокрасочной пром-сти и пром-сти пластмасс и волокна. Я. Кантор

22321 П. Способ получения бутан-1,2,4-трикарбоновой кислоты. Блазер, Ширп (Verfahren zur Herstellung von Butan-1,2,4-tricarbonsäure. Blaser Bruno, Schrip Hubert [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957940, 14.02.57

Гексагидро-*n*-оксибензойную к-ту (I) или ее эфиры окисляют 60—65%-ной HNO_3 при 65—100°, возможно, в присутствии катализаторов (NH_4VO_3). Этерификацией неочищ. бутан-1,2,4-трикарбоновой к-ты (II) спиртом с низким мол. весом можно выделить чистую II в виде ее эфира. К 132 *г* 60% HNO_3, 0,1 *г* меди в порошке и 0,1 *г* NH_4VO_3 при 70° и сильном размешивании по каплям прибавляют 66 *г* этилового эфира I. После прекращения выделения нитрозных газов прибавляют еще 25 *мл* 65%-ной HNO_3 и т-ру повышают

постепенно до 90° и р-р выпаривают. Полученный остаток растворяют в этилацетате, нагревают на водяной бане с активированным углем и фильтруют. Прибавлением к фильтрату петр. эфира осаждают кристаллы II. Выход 60%, т. пл. 120°. К 175 *г* 60%-ной HNO_3 при 70° и сильном размешивании медленно прибавляют 80 *г* этилового эфира **I**, в течение 4 час. т-ру повышают до 95°, при этом прибавляют 90 *мл* конц. HNO_3. Смесь обрабатывают, как и выше. Выход II 54,1 *г*. В аналогичных условиях с катализатором и без него можно окислять **I**. **II** служит средством для увеличения твердости искусств. смол, а также промеж. продуктом для мягчителей и пластмасс. Я. Д.

22322 П. **Способ получения изопропиловых эфиров карбоновых кислот. Мансьон, Годе** (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureisopropylestern. Mention Maurice, Godet Pierre) [Soc. An. Les Usines de Melle]. Пат. ФРГ 949823, 27.09.56

Непрерывный процесс получения изопропиловых эфиров алифатич. к-т, содержащих 2—8 атомов С, действием на них пропилена (**I**) в присутствии сильных минер. к-т, отличающийся тем, что в реакционную смесь (РС), содержащую 20—30 вес.% H_2SO_4, 5—30 вес.% соответствующей алифатич. к-ты, 5—10 вес.% ее изопропилового эфира, 0,5—10 вес.% воды и 20—69,5 вес.% изопропилсульфата, вводят при 60—80° соответствующую алифатич. к-ту, в таких кол-вах, чтобы состав РС оставался постоянным и 2—5 *м³/час* на 1 *кг* РС газов, содержащих ⩾30 об. % **I**, отделяют из отходящих газов большую часть изопропилового эфира, а газ, еще содержащий **I**, возвращают в р-цию. Вследствие того что образующийся эфир тотчас удаляется из РС, снижается образование полимеров **I**. Можно использовать либо чистый **I**, либо газы, содержащие **I**, и не взаимодействующие с алифатич. к-той и H_2SO_4 (напр., C_3H_8, CH_4, C_2H_6, воздух, N_2, C_4H_{10} и др.). При использовании газовых смесей нужно постоянно отбирать часть газов и вводить в рецикл вычисленное кол-во свежего газа. Для достижения лучшей абсорбции обычно используют газы с содержанием 50—90 об. % **I**. Изопропиловые эфиры извлекают из отходящих газов орошением либо самой к-той, либо другими подходящими р-рителями. Дается технологич. схема процесса. В примерах описано получение (перечислены: кол-ва H_2SO_4 в *кг*, алифатич. к-та, ее кол-во в *кг*, эфир, его кол-во в *кг*, кол-ва воды и кислого изопропилсульфата в *кг*, подача алифатич. к-ты в *кг/час*, ее чистота в %, кол-во алифатич. к-ты, идущей в рецикл, в *кг*, ввод **I** в *м³/час*, его чистота в об.%, отвод **I** в *м³/час*, его чистота в об.%, т-ра р-ции в °С, скорость пропускания **I** в *м³/час*, кол-во эфира в *кг/час*): 3,2, CH_3COOH, 5,2 $CH_3COOC_3H_7$-*изо* 1,3, 1, 9,3, 16, 99, 7,4, 3,85, 99,4, 0,33, 93, 65, 85, 14,6; 3,95, C_3H_7COOH, 2,84, $C_3H_7COOC_3H_7$-*изо*, 0,9, 0,7, 8,65, 7,5, —, 0,9, 1,8, 99,4, 0,02, 46, 80, 60, 9,75; 2,96, C_3H_7COOH, 2,25, $C_3H_7COOC_3H_7$-*изо*, 1,12, 0,95, 9,7, 11, —, 3,2, 2,25, 99,8 0,064, 93, 70, 70, 11,5; 3,15, $C_7H_{11}COOH$, 1,1, $C_7H_{11}COOC_3H_7$-*изо*, 80, 0,95, 9,75, 3,06, 98, 0,06, 0,713, 95, 0,223, 84, 77, 75, 3,8. Г. Ш.

22323 П. **Получение ненасыщенных эфиров. Литман, Бускис** (Verfahren zur Herstellung ungesättigter Ester. Littmann Ernst, Buskies Dietrich). Пат. ГДР 12693, 8.02.57

Ненасыщенные к-ты нагревают с избытком спирта в присутствии катионообменных смол, преимущественно вофатитов, взятых в кол-ве 10—20% от веса к-ты, по крайней мере 10 час. при т-ре кипения. Продажный вофатит F (**I**) обрабатывают 24 часа чистой конц. HCl, затем отфильтровывают, промывают дистил. водой до отсутствия р-ции на Cl^- и высушивают при 80°. 500 *г* кротоновой к-ты, 1000 *г* CH_3OH и 100 *г* обработанного **I** кипятят 15 час., **I** отфильтровывают, фильтрат фракционируют. При 118—120°/760 *мм* отбирают 425 *г* чистого метилового эфира кротоновой к-ты. После обработки **I** может быть использован повторно. Аналогично получают (указаны т-ры кипения и выход в %): этиловый эфир кротоновой к-ты, 136—139°/760 *мм*, 79; метиловый эфир фурилакриловой к-ты (**II** — к-та), 110—113°/12—14 *мм*, 86,5; этиловый эфир **II**, 139°/20 *мм*, 80; этиловый эфир коричной к-ты, 160—165°/20 *мм*, 75. Эфиры могут применяться для получения полимеров. Метиловый эфир **II** после гидрирования при обработке HCl превращается в ω,ω′-бифункциональное соединение, пригодное для приготовления полиамидов. Б. Ф.

22324 П. **Эфиры алкоксиметиленщавелевоуксусной кислоты** (Esters of alkoxymethyleneoxalacetic acids) [Lilly & Co, E.]. Англ. пат. 721348, 5.01.55

Соединения общей ф-лы ROOCC(=CHOR′)COCOOR, где R — алкил с 1—6 атомами C,R′ — углеводородный радикал, получают р-цией эфира щавелевоуксусной к-ты с алкильным эфиром ортомуравьиной к-ты. При нагревании этилового эфира щавелевой и уксусной к-ты и этилортоформиата в присутствии $(CHCO)_2O$ получают диэтиловый эфир этоксиметиленщавелевоуксусной к-ты. В. Красева

22325 П. **Получение N,N-дибензил-α-аминокислот. Амьяр, Эмес, Веллюз** (Procédé pour la préparation de N,N-dibenzyl-α-amino-acides. Amiard G., Heymès R., Velluz L.). Франц. пат. 1115786, 30.04.56

Рацемическую или оптич. активную аминокислоту вводят в р-цию с 3—10-кратным (лучше 5-кратным) избытком бензилгалогенида в присутствии NaOH или KOH, связывающего образующийся галоидоводород, подкисляют и экстрагируют р-рителем, не смешивающимся с водой, омыляют бензиловый эфир аминокислоты и экстрагируют N,N-дибензил-α-аминокислоту общей ф-лы $(C_6H_5CH_2)_2NCH(R)COOH$, где R — H, алкил, арил, аралкил или гетероциклич. остаток. R может содержать OH-группу и группу $C_6H_5CH_2X$, где X — O, соединенный с бензольным ядром. 18 ч. DL-аланина в 30 *мл* 65%-ного спирта кипятят с 6 *мл* 7 н. KOH, прибавляют в течение 5 мин. 10 *мл* C_6H_5-CH_2Cl (**I**), кипятят еще 1 час, отгоняют спирт, подкисляют CH_3COOH и экстрагируют CH_3Cl (**II**). Экстракт промывают, сушат, испаряют **II**, остаток экстрагируют 5 *мл* 20%-ного KOH в пропиленгликоле, кипятят 5 мин., прибавляют 5 *мл* воды, подкисляют, экстрагируют **II**, промывают, сушат, испаряют **II** и кристаллизуют из 5 *мл* гексана. Получают 3,8 *г* DL-дибензилаланина, т. пл. 98°, выход 70%. Аналогично из L (—) лейцина, с выходом 86% получают L (—) N,N-дибензиллейцин, т. пл. 104—106°, $[\alpha]^{20}D$ —68° ± 1° ($c = 2\%$, CH_3OH). Из 9 ч. L (—) тирозина с выходом 72% получают L (—) O,N,N-трибензилтирозин, т. пл. 118—119°, $[\alpha]^{20}D = -15 \pm 0,5°$ ($c = 2\%$, CH_3OH). Гидрогенолиз этого в-ва в присутствии Pd на угле приводит к исходному L(—) тирозину. Из 10,5 *г* DL-серина с выходом 75% получают DL-N,N,-дибензилсерин, т. пл. 146°. Из 11,9 *г* DL-треонина с выходом 56% получают DL-N,N-дибензилтреонин, т. пл. 142—143°. В. Красева

22326 П. **Способ отделения капролактама из его растворов в серной кислоте или олеуме** (Verfahren zur Trennung von Caprolactam aus seinen Lösungen in Schwefelsäure oder Oleum) [Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Австрал. пат. 175884, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7056—7057 (нем.)]

Капролактам выделяют из его р-ров в серной к-те или олеуме нейтр-цией NH_3 или аммонийными солями. Отделенное после нейтр-ции масло смешивают со щел. агентами, напр. NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ и K_2SiO_3, и после отделения от твердых в-в перегоняют. Л. Р.

22327 П. **Получение N-монозамещенных моноуреинов глиоксаля. Вёрнер, Рюменс** (Verfahren zur

Herstellung von N-monosubstituierten Monoureinen des Glyoxals. Woerner Alfred, Rümens Wilhelm) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 962795, 25.04.57

Водный р-р 1 моля глиоксаля (I) вводят в р-цию с р-ром 1,2—1,3 моля монозамещ. мочевины (октил-, стеарил-, циклогексил- или фенилмочевины) в кислородсодержащем р-рителе, смешивающемся с водой (напр., спирте). К кипящему р-ру 116 *г* N-бутилмочевины в 600 *мл* CH_3OH прибавляют 250 *г* 30%-ного р-ра I, доведенного прибавлением $NaHCO_3$ до pH 6,5 и кипятят 3 часа. Упариванием в вакууме получают N-бутилмоноуреин, содержащий N-бутилмочевину, после кристаллизации т. пл. 132° (разл.). К р-ру 312 *г* N-стеарилмочевины в 1800 *мл* *н*-C_4H_9OH (II) при 65° прибавляют 230 *г* 30%-ного I при pH 6,5, смесь перемешивают 4 часа, поддерживая постоянными pH и т-ру. При охлаждении выпадает немного непрореагировавшей N-стеарилмочевины. Воду и II отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют ~5 *л* воды, выпадает 350 *г* N-стеарилмоноуреина I, т. пл. 118—120° (с разл., из CH_3OH). К р-ру 142 *г* N-циклогексилмочевины в 1400 *г* II при 65° прибавляют 220 *г* 20%-ного р-ра I, доведенного до pH 7,2. Смесь перемешивают 4 часа при постоянных т-ре и pH. Получают 165 *г* N-циклогексилмоноуреина I, т. пл. 148° (с разл., из CH_3OH). Из 1,36 *кг* N-фенилмочевины в 15 *кг* II и 2,2 *кг* 30%-ного I (3 часа, 65—70°, pH 7,2) получают 1,65 *кг* N-фенилглиоксальмоноуреина I, т. разл. 128—130°. Продукты служат замещ. диуреинов или монозамещ. метилолмоноуреинов, а также для синтеза лекарств. в-в. В. К.

22328 П. Производство капиллярноактивных аминамидов. **Кёбнер, Мид** (Production of capillary active amine-amides. Koebner Adolf, Meade Edwin Marshall). Пат. США 2742464, 17.04.56

Капиллярноактивные аминамиды общей ф-лы [$RCONR'CH_2CH(R^2)N(R^3)(R^4)R^5$]X (R — насыщ. или ненасыщ. циклич. или ациклич. углеводородный радикал, содержащий от 8 до 20 атомов C, R′, R², R³, R⁴ — H, замещ. или незамещ. углеводородный радикал, предпочтительно, алкил; R³, R⁴, R⁵ вместе с N могут также образовывать азотистый гетероцикл, напр. пиридин, морфолин или никотин; X — галоид или другой анион) получают обработкой амида жирной к-ты, содержащей от 9 до 21 атомов C в ацильном радикале и β-алкоксигруппу при N-атоме, галогенидами фосфора или оксигалогенидами серы и азотистыми соединениями, такими как NH_3-соединения, выделяющие при нагревании NH_3, первичные, вторичные, третичные амины, циклич. азотистые основания, пиридин, морфолин. Конденсация с азотистым соединением проводится при т-ре 100—140° при атмосферном давлении. 234 ч. β-оксиэтиллауринамида при 60° постепенно смешивают с 46 ч. PCl_3, затем добавляют 79 ч. пиридина и нагревают при 120° в течение 2 час. Образующуюся четвертичную соль $[CH_2(CH_2)_{10}CONHCH_2CH_2{+}\overline{N{=}CHCH{=}CHCHCH}]Cl^-$ очищают перекристаллизацией из спирто-эфирного р-ра. Продукт хорошо растворим в воде и спирте, выход 90%. К 339 ч. N-метил-N-β-оксиэтил амида олеиновой к-ты при т-ре < 50° C медленно добавляют 119 ч. $SOCl_2$, затем прибавляют 87 ч. морфолина и нагревают при 130° 1,5 час; получают $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON(CH_3)CH_2CH_2\overline{NCH_2CH_2OCH_2CH_2}\cdot HCl$ выход 70%. Осаждая водн. р-р, его щелочью можно выделить третичное основание, которое при обработке диметил- или диэтилсульфатом, а также хлористым бензилом дает четвертичные соли. К р-ру 341 ч. β-оксипропиламида стеариновой к-ты в 300 ч. толуола понемногу добавляют 93 ч. PBr_3 при 40°, затем прибавляют 146 ч. диэтиламина, смесь нагревают в автоклаве до 130° в течение 2 час., выход $CH_3(CH_2)_{16}CONHCH_2CH(CH_3)N(C_2H_5)\cdot HBr$ 50%. Аналогичные продукты получают, используя β-оксиэтиламиды жирных к-т пальмового или кокосового масла. И. Д.

22329 П. Получение аминонитрилов и диаминов. **Адам, Шольц, Тришман** (Verfahren zur Herstellung von Aminonitrilen und Diaminen. Adam Karl, Scholz Heinrich, Trieschmann Hans-Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954416, 20.12.56

При каталитич. гидрировании динитрилов достигают лучших выходов и снижают кол-во побочных продуктов, если щел. в-ва, содержащиеся в исходных в-вах и катализаторе, нейтрализуют соответствующим кол-вом к-ты [H_3PO_4, H_2SO_4, CH_3COOH, $HOOC(CH_2)_2COOH$, $HOCC(CH_2)_4COOH$], небольшой избыток к-ты не мешает гидрированию. Выход продуктов, пригодных, напр., для переработки в полиамиды, составляет ⩾ 95%. Колбаски SiO_2, на которую нанесен Fe-Co-катализатор (K), содержащие 0,5% щел. в-в, пропитывают водн. р-ром H_3PO_4 так, чтобы содержание свободной H_3PO_4 в K составляло 0,3%. После сушки и восстановления K применяют для гидрирования 250 ч. $NC(CH_2)_4CN$ (I) в 250 ч. толуола (60°, начальное давление H_2 300 *ат*). Через 6 час. поглощение H_2 прекращается. Р-р отделяют от K, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют. Получают 250 ч. смеси, содержащей $H_2N(CH_2)_5CN$ и $H_2N(CH_2)_6NH_2$ в отношении 6,3 : 1. Кубовый остаток составляет 3,2%, считая на взятый I. При работе в тех же условиях, но без нейтр-ции K вес кубового остатка 18,6%. В трубу для гидрирования (длина 2,5 *м*, диам. 30 *мм*) загружают K, содержащий 17% Co, и 0,25% H_3PO_4. При 85° и давлении H_2 300 *ат* пропускают 300 ч./час смеси I с толуолом (1 : 1), содержащей 0,05% $HOOC(CH_2)_4COOH$. При перегонке 300 ч. реакционной смеси после удаления р-рителя получают 1,2% предгона, 96,4% $H_2N(CH_2)_6NH_2$, т. пл. 40,6°, и 1,6% остатка. При гидрировании в тех же условиях смеси 150 ч. $NC(CH_2)_2CN$ и 150 ч. толуола над K, содержащим 0,5% H_3PO_4, получают 300 ч. продукта, перегонкой которого получают 3,2% предгона, 91,7% $H_2N(CH_2)_4NH_2$ и 4,4% остатка. Б. Фабричный

22330 П. Получение алифатических или циклоалифатических оксимов. **Шукман, Данцигер** (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen oder cycloaliphatischen Oximen. Schuckmann Gustav v., Danziger Harry) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 959644, 7.03.57

Первичные или вторичные нитросоединения восстанавливают 10—20-кратным избытком H_2 в присутствии Ag-катализатора при 90—200° (100—150°) в паровой фазе при обычном или повышенном давлении, лучше в присутствии инертных разбавителей (пары воды, CH_3OH, C_2H_5OH, диоксан). Процесс можно проводить непрерывно. Над 100 *мл* катализатора (7,5% Ag, 20,5% Zn, 34,4% Cr, 0,3% Ca), перемешанного со 100 *мл* силикагеля, при 110° и 1 *ата* пропускают пары, содержащие (в об.%) нитроциклогексана (I) 4, CH_3OH 28, H_2 68, со скоростью 21,5 ч. I в 1 час. Ежечасно получают 11,53 ч. обратного I, 8,13 ч. циклогексаноноксима и 0,21 ч. остатка. Выход оксима 98%. При пропускании в тех же условиях смеси, содержащей (в об.%) нитроэтана (II) 5, CH_3OH 15 и H_2 80, со скоростью 18 ч. II в 1 час получают 9,5 ч. обратного II, 6,1 ч. $CH_3CH{=}NOH$ и 0,3 ч. остатка. Выход оксима 91,2%. Способ можно применять для получения $C_2H_5CH{=}NOH$, $C_3H_7CH{=}NOH$, $CH_3C({=}NOH)CH_3$, $CH_3C({=}NOH)C_2H_5$, $CH_3C({=}NOH)(C_3H_7)$, $C_2H_5C({=}NOH)C_2H_5$, циклопентанон- и метилциклогексаноноксима. Б. Фабричный

22331 П. Получение оксимов замещенных пировиноградных кислот. **Фёллер** (Verfahren zur Herstel-

lung substituierter Brenztraubensäureoxime. Voeller Fritz) [C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956947, 24.01.57

Продукты конденсации альдегидов с роданином разлагают щелочью и образовавшиеся соответствующие тиопировиноградные к-ты обрабатывают р-ром гидроксиламиносульфокислоты или солью NH_2OH при pH 6,6—6,9; оксим выделяют подкислением р-ра. 75 ч. 3,4-диметоксибензилиденроданина, т. пл. 230°, вносят в 350 ч. 15%-ного NaOH и нагревают до кипения. После охлаждения к перемешиваемому р-ру прибавляют 115 ч. 24%-ного р-ра сернокислого гидроксиламина и доводят pH р-ра прибавлением H_2SO_4 до 6,6—6,9. Через 1 час отдувают H_2S азотом, р-р отделяют от S, фильтрат подкисляют минер. к-той (по конго). Получают 57 ч. оксима 3,4-диметоксифенилпировиноградной к-ты, т. пл. 157—159°, выход 91%. 114,5 ч. фурфурилиденроданина, т. размгч. 204°, растворяют в 667 ч. 15%-ного NaOH и после охлаждения смешивают с 230 ч. 20%-ного р-ра сернокислого гидроксиламина и оставляют на длительное время при pH 6,7. Р-р фильтруют, подкислением фильтрата (по конго) выделяют коричневую массу, которая после кристаллизации из C_6H_6 имеет т. пл. 114. Выход β-фурил-α-оксиминопировиноградной к-ты 85%. Получаемые оксимы являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в, напр. папаверина. Б. Фабричный

22332 П. **Выделение триметиламина. Хорст** (Verfahren zur Gewinnung von Trimethylamin. Horst Horst-Dietrich von der). Пат. ГДР 13031, 8.04.57

Триметиламин (I) выделяют из газовой смеси, содержащей I и NH_3, селективным растворением NH_3 водн. р-ром $CaCl_2$, содержащим алифатич. полиоксисоединение (гликоль, глицерин, триметилолпропан), причем в колоннах не образуется твердых отложений и получается 90%-ный I вместо 60—70%-ного при работе обычным способом. К насыщ. при т-ре ~20° водн. р-ру $CaCl_2$ прибавляют глицерин (15 объемн. ч. на 100 объемн. ч. р-ра $CaCl_2$). Через этот р-р пропускают смесь газов, содержащую 87,3 вес. ч. NH_3, 0,5 вес. ч. $(CH_3)_2NH$ и 12,2 вес. ч. I, из верхней части адсорбционной колонны получают смесь газов, содержащую 90% I и 10% NH_3. В. Красева

22333 П. **Изомеризация диаминобутинов. Фегли, Бортник** (Isomerization of diaminobutynes. Fegley Marian F., Bortnick Newman M.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2752343, 26.06.56

Соединения общей ф-лы $R^1(R^2)NC(R^3)=CHCH=C(R^4)N(R^5)R^6$ (I) получают изомеризацией соединений ф-лы $R^1(R^2)NCH(R^3)C\equiv CCH(R^4)N(R^5)R^6$ (II), обрабатывая их при 0°—250° (лучше 20—150°) мелкодисперсным Na или Li, а также Na-органич. соединениями в присутствии инертного органич. р-рителя (керосин, бензол, ксилол, диоксан, изопропиловый эфир) при соотношении катализатор : II, равном 1 : 5—1 : 100 (предпочтительно 1 : 20—1 : 50); R^1, R^2, R^5, R^6 каждый в отдельности представляет углеводородный радикал, R^1 и R^2, R^5 и R^6 совместно могут быть 2-валентными остатками, желательно с числом атомов C⩽18, напр.,— $CH_2CH_2OCH_2CH_2$—, —$CH_2CH_2SCH_2CH_2$—, —$CH_2CH_2CH_2CH_2$—, —$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$—; R^3, R^4 — H, алкил с числом атомов C ⩽11, фенил. II получают конденсацией *втор*-амина (2 моля), альдегида и ацетилена (1 моль) в присутствии тяжелого металла первой или второй групп периодической системы (Cu и ее соли) при т-ре до 120°. 121 ч. керосина и 4,5 ч. Na, диспергированного в толуоле, помещают в реактор, нагревают до 63° на масляной бане, медленно прибавляют 342 ч. II (R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3, R^3, R^4 = H) (III) при 60—80°, смесь кипятят 2 часа р-ртели удаляют, остаток разгоняют, отбирая следующие фракции [перечислены т. кип., кол-во продукта ф-лы I (R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3, R^3, R^4 = H (IV), его чистота, $n^{20}D$]: 100—109°/20 *мм*, 145 ч., 96%, 1,5475; 112/27 *мм*, 57 ч., 95—96%, 1,547; 53—59°/0,1—0,13 *мм*, 108,5 ч., 95,7%, 1,5475; 63—73°/1,1—0,65 *мм*, 15 ч., 97,2%, 1,5492; III изомеризуется на 89%, не входит в р-цию 3,2%. Так же получают из соответствующих II: I (R^1, R^2, R^5, R^6 = C_2H_5, R^3, R^4 = H), т. кип. 64°/0,25 *мм*, $n^{20}D$ 1,5155; 1,4-дипирролидинобутадиен-1,3, т. кип. 115°/0,35 *мм* и 118°/0,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5988; 3,6-*бис*-(диметиламино)-2,7-диметилоктадиен-3,5 образуется с выходом 65% (30 ч. керосина, 10 ч. $C_6H_5CH_2Na$, 20 ч. $C_6H_5CH_3$, кипячение 2 час.); 1,4-диморфолинобутадиен-1,3, т. пл. 138,5—139,5° (163 ч. диоксана, 10 ч. 50%-ной дисперсии Na в диоксане, 112 ч. 1,4-диморфолинобутина-2, 20 час при 83°). При II, имеющих в N-заместителях >4 атомов C, скорость р-ции значительно снижается, однако если Na диспергировать в III и смесь использовать для изомеризации вышеуказанных II, то процесс идет с достаточной скоростью и высокой степенью конверсии. Так, 50 ч. керосина, 4 ч. 50% дисперсии Na в ксилоле нагревают до 40° и медленно добавляют 14 ч. III, затем в течение 40 мин. при 60—70° добавляют 136 ч. 6,9-*бис*- (диметиламино)- 2,2,4,11,13,13-гексаметилтетрадецина-7, после выдержки в течение 2,5 час. при 70—80° р-ритель удаляют перегонкой смеси, получают 10 ч. IV (т. кип. 68—132°/2,8—5 *мм*) 131 ч. I (R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3, R^3, R^4 = C_8H_{17}), т. кип. 187—192°/4,4—3,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4986 (чистота 98%). Аналогично получают из соответствующих II: I (R^1, R^2, R^5, R^6 = C_4H_9, R^3, R^4 = H) (чистота 92%), т. кип. 142°/0,35 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020; I (R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3, R^3, R^4 = *изо*-C_3H_7), т. кип. 68—75°/0,22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4948; I (R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3, R^3, R^4 = C_6H_5), т. кип. 169—174°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,593. Из морфолина, CH_3CHO и C_2H_2 получают соединение ф-лы $CH_2CH_2OCH_2CH_2NCH(CH_3)C\equiv CH$, которое при CH_2O и $NH(CH_3)_2$ в присутствии Cu_2Cl_2 дает 4-морфолино-1-диметиламинопентин-2, т. кип. 112—113°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4828. Это соединение при 74° обрабатывают в керосине дисперсией Na в толуоле (11 *г* Na на 1 *г*/*моль* пентина) в течение 2,7 час. и получают бутадиен ф-лы $CH_2CH_2OCH_2CH_2NC(CH_3)=CHCH=CHN(CH_3)_2$, т. кип. 110—115°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5625. Также из 1 морфолино-1-фенил-4-диметиламинобутина-2 получают $CH_2CH_2OCH_2CH_2NC(C_6H_5)=CHCH=CHN(CH_3)_2$, т. кип. 150—160°/0,5 *мм*. $NaNH_2$, применяемый как катализатор, способствует превращению II в димерные продукты. II подвергаются переаминированию. Так, IV, реагируя с морфолином, дает 1,4-*бис*-(морфолино)-бутадиен-1,3, т. пл. 62—65°. После нагревания этого в-ва и перекристаллизации из эфира получают чистый один изомер с т. пл. 139—140°. Полученные соединения применяются как полупродукты для синтеза, а IV — как антикоррозийный агент. И. Дорман

22334 П. **Получение динитрила α-ацетокси-α-метилглутаровой кислоты. Курц, Диссельнкёттер** (Verfahren zur Herstellung von α-Acetoxy-α-methylglutarsäuredinitril. Kurtz Peter, Disselnkötter Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962072, 18.04.57

В суспензию небольшого кол-ва цианида щел. или щел.-зем. металла в инертном р-рителе одновременно вводят при перемешивании эквивалентные кол-ва метилвинилкетона и HCN (I) при 40—80°, после прибавления 1-го эквивалента I при т-ре 20° или немного выше вводят 2-й эквивалент I, реакционную смесь подкисляют и образовавшийся динитрил α-окси-α-метилглутаровой к-ты без выделения превращают в $NCC(OOCCH_3)(CH_3)CH_2CH_2CN$ (II) нагреванием с $(CH_3$-

$CO)_2O$ в присутствии кислого катализатора. В качестве побочного продукта получают нитрил левулиновой к-ты. К перемешиваемой смеси 25 *мл* C_6H_6 и 0,2 *г* KCN при 50° одновременно прибавляют 50 *г* сухого метилвинилкетона и 30 *мл* I в течение 45 мин. После падения т-ры до 30° прибавляют по каплям еще 30 *мл* I, смеси дают охладиться до ~20°, затем охлаждают до —10°, добавляют небольшое кол-во H_3PO_4 и прибавляют по каплям в нагретую до 60° смесь 74 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *мл* H_2SO_4. Смесь быстро нагревается до кипения. После охлаждения C_6H_6 и CH_3COOH отгоняют, остаток выливают в 100 *мл* воды и извлекают эфиром. Экстракт нейтрализуют $NaHCO_3$ и сушат Na_2SO_4. Перегонкой выделяют 17,1 *г* (25%) нитрила левулиновой к-ты, т. кип. 95—109°/12 *мм*, и 64,5 *г* (55%) II, т. кип. 125—130°/0,01 *мм*. II является промежуточным продуктом для дальнейших синтезов.

В. Красева

22335 П. Получение α-ацетилпропионитрила. Окэда, Таникути, Кадзи, Сакимото, Кикути (α-アセチルプロピオニトリルの製造法. 桶田秀雄,谷口卓藏, 加治有恒, 先本亂夾, 菊池正義) [日本曹達株式會社 Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 6872, 27.09.55

3-хлорбутанон-2 с NaCN (через Na-производное циангидрина) превращается в нитрил α,β-диметилглицидной к-ты (I). Из I и цианидов щел. металлов (через алкоголяты 2,3-дициано-2-оксибутана) получают α-ацетопропионитрил (II). К р-ру 59 ч. NaCN в 118 ч. воды добавляют 97 ч. I, нагревают 5—10 мин. при 95—100° и добавляют 100 ч. холодной воды. Получают II, выход 52%, т. кип. 78—80°/20 *мм*. В водн.-бензольной эмульсии и в спирте выход II составляет 46 и 43%. Н. Ш.

22336 П. Усовершенствованный способ получения органических изоцианатов. Аллен, Чадуик (Procédé; perfectionne de production d'isocyanates organiques. Allen Tull C., Chadwick David H.) [Monsanto Chemical Co.]. Франц. пат. 1079611, 1.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1212 (франц.)]

Карбонилгалогенид (фосген или $COBr_2$) вводят в р-цию с галоидгидратом первичного амина (алкил-, циклоалкил-, алкиларил-, аралкил-, ариламины). Р-ция проводится в присутствии инертного органич. р-рителя и BF_3 как катализатора в кол-ве, достаточном для заметного повышения выхода р-ции. Реагенты применяют в соотношении, стехиометрически необходимом для полного превращения аминогрупп исходного амина в изоцианатные группы. Л. Беленький

22337 П. Процесс производства сероуглерода. Фолкинс, Миллер, Хенниг (Process for the production of carbon disulfide. Folkins Hillis O., Miller Elmer, Hennig Harvey) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Канадск. пат. 517574, 18.10.55

CS_2 получают из серы и углеводородных газов, содержащих значительные кол-ва C_3 и высших углеводородов, в присутствии твердого катализатора. Раздельно нагретые до т-ры 482—704° (напр., 566°) газы и пары S (до т-ры 618°) смешивают непосредственно перед входом на контакт, на котором поддерживают т-ру ~600°. Во избежание заметного крекинга газов, время контакта выбирается достаточно малым, напр. 0,4 сек. Образующийся CS_2 отделяется. Приведена технологич. схема.

В. Щекин

22338 П. Сульфокислоты фторуглеродов и их производные. Брайс, Тротт (Fluorcarbon sulphonic acids and derivating. Brice Thomas S., Trott Paul W.) [Minnesota Mining Manufacture Co.]. Пат. США 2732398, 24.01.56

Сульфокислоты фторуглеродов общей ф-лы $R_f SO_3H$ (I), где R_f — насыщ. перфтор-алифатич. или -циклоалифатич. радикал *н*- или *изо*-ряда, содержащий 1—18 атомов С, а также их производные (ангидриды, соли, амиды и галоидангидриды) получают электролизом при 4—6 *в* смеси галоидангидрида (в частности фторангидрида) соответствующей насыщ. или ненасыщ. алифатич., ароматич. или жирноароматич. сульфокислоты с безводн. HF (II), причем образуется $R_f SO_2F$, из которого получают свободную сульфокислоту и ее производные. Электролизом галоидангидридов дисульфокислот в II получают смесь фторангидридов ди- и моносульфокислот, которую разделяют ректификацией. Электролизер — 40- или 50-амперный, бездиафрагменный, катод — Fe, анод — Ni, расстояние между электродами ~3—6 *мм*, активная поверхность ~ 2250 *см*², плотность тока ~1,8 *а/дм*². Смесь 2 *кг* I и 80 *г* CH_3SO_2Cl подвергают электролизу в течение 46 час. при 15—17°. Конц-ия органич. соединений ~4%, что достигается периодич. добавлением реагентов, сила тока 40 *а*, напряжение 5—6 *в*. Общее кол-во введенного в р-цию хлорангидрида — 740 *г*. Выделяющиеся газы (II конденсируется в обратном холодильнике) пропускают над NaF для освобождения от примеси II и конденсируют в ловушке, охлажденной жидким воздухом. Конденсат (1018 *г*) разгоняют и получают 634 *г* фторангидрида I, т. кип. 23° (R_f — CF_3) (III-к-та). Гидролизом его 20%-ным KOH (10%-ный избыток) при 95° и ~ 67 *ат* в течение 3 час. получают 283 *г* K-соли III, т. пл. 230° (из сп.), устойчива до > 375°. Аналогично получают Na-соль, т. пл. ~300°, устойчива до 400°. Гидролизом 100%-ной H_2SO_4 получают III, т. кип. 166°, растворима в воде, спирте, эфире, не растворима в CCl_4, бзл., гептане, фторуглеродах. 11,5 *г* Ag_2O медленно прибавляют к 15 *г* III, затем добавляют 50 *мл* воды. Смесь нагревают, фильтруют и фильтрат испаряют досуха. Получают Ag-соль III (из бзл.) с выходом 95%. Действием 100 *г* PCl_5 на 65 *г* III при 105° получают 38 *г* хлорангидрида III, т. кип. 33°/735 *мм* и 12 *г* ангидрида с т. кип. 80,5°. Из последних и эфирного р-ра анилина получают анилид III, т. пл. 65—66° и $C_6H_5NH_2$-соль III, т. пл. 250—255°. Амид III, т. пл. 117—119°. Из 77 *г* Ag-соли III и 100 *мл* CH_3J в течение 2 час. образуется 33,8 *г* метилового эфира, т. кип. 97—97,5°/736 *мм*, $n^{25}D$ 1,3238, легко гидролизуется на воздухе. 40 *г* фторангидрида III с 0,5 моля CH_3MgJ в эфире дают 8,2 *г* $CF_3SO_2CH_3$, т. кип. 130°/745 *мм*, $n^{25}D$ 1,3462 и 1,9 *г* $CF_3SO_2CH_2O_2SCF_3$, т. кип. 191°/745 *мм*. Электролиз 735 *г* $C_2H_5SO_2Cl$ в II при 50 *а* и 5 *в* в течение 41 часа приводит к фторангидриду I (R_f — C_2F_5) (IV-к-та), т. кип. 7,5°. Гидролизом последнего при действии 50%-ного KOH при 150° и 65 *ат* с последующей обработкой K-соли 100%-ной H_2SO_4 получают 310 *г* IV, т. кип. 175°, коэффициент поверхностного натяжения (КПН) — 21 *дин/см* при 25°. Na-соль IV, т. пл. 370—390°, стабильна до > 420°, K-соль, т. пл. 280°, стабильна до > 425°, Ag-соль, т. пл. 265—290°. 120 *г* $(CH_3)_2CH(CH_2)_2SO_2Cl$ и 1950 *г* II подвергают электролизу при 40 *а* и 5—6 *в* в течение 106 час. при 18° и атмосферном давлении. Разгонкой нижнего слоя (695 *г*) получают фторангидрид I [R_f — $(CF_3)_2CF(CF_2)_2$] (V-к-та), т. кип. 89—91°, $n^{25}D$ 1,2881; V · H_2O (получена через K-соль), т. пл. 129—130°, т. кип. 212°, КПН 3,7%-ного водн. р-ра 39 *дин/см* при 25°. Из 200 *г* $CH_3(CH_2)_5SO_2Cl$ и 1956 *г* II при 40 *а*, 5—6 *в* и 20—24° (конц-ия органич. в-ва ~ 10%) получают фторангидрид I [R_f = $CF_3(CF_2)_5$], т. кип. 114—115°, $n^{25}D$ 1,2918, гидролизом которого получена соответствующая к-та, т. кип. 95°/3,5 *мм*. Электрохим. фторированием 120 *г* *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_2Cl в 1950 *г* II при 17°, 35 *а* и 5,5 *в* получают через соответствующий фторангидрид) 63 *г* K-соли I (R_f — 4-$CF_3C_6F_{10}$), из которой получают к-ту с т. кип. 240°, КПН 1,4%-ного водн. р-ра 33 *дин/см* при 25°, Na-, Ag-

и NH_4-соли. Из 670 *г* $CH_3(CH_2)_7SO_2F$ и 2 *кг* II при 18—20°, 5,7—6 *в* и плотности тока ~3 *а/см²* в течение 69 час. получают 298 *г* $CF_3(CF_2)_7SO_2F$. Аналогично получены: $C_6F_{11}SO_2F$, $C_6F_{11}SO_3H$, 2-$CF_3C_6F_{10}SO_2F$, т. кип. 131°, $n^{25}D$ 1,318, соответствующая к-та и ее К-соль; *н*-$C_8F_{17}SO_2F$, т. кип. 154,5°/744 *мм*, $n^{25}D$ 1,2993, *н*-C_8F_{17}-SO_3H, КПН 0,22%-ного водн. р-ра 35 *дин/см* при 25°, КПН 1 вес.%-ного р-ра в 90%-ной HNO_3 — 36 *дин/см*, 5%-ного р-ра — 28 *дин/см*, 0,04%-ного р-ра в керосине — 20,5 *дин/см* при 25°, Ag-соль, ангидрид, т. кип. 260—275°, хлорангидрид, т. кип. 194°, $n^{25}D$ 1,3200, *п*-толуидид, т. пл. 93—95°, пиперидид, т. пл. 75—76,5°, морфолид, т. пл. 127—129°, аллиламид, т. пл. 84,8—85,5°, амид, т. пл. 151—152° (из хлф.), $CF_3(CF_2)_nSO_2F$ (приведены *n* и т. кип.): 9, 190°; 11, 222°; 13, 250°; 15, 275°; 17, 295°. 4-$C_2F_5C_6F_{10}SO_2F$, т. кип. 150—151°, $n^{25}D$ 1,321, 4-$(CF_3)_2CFC_6F_{10}SO_2F$, т. кип. 170°, $n^{25}D$ 1,323, 4-$(C_2F_5)\cdot(CF_3)CF\cdot C_6F_{10}SO_2F$, т. кип. ~190°, 4-$C_{12}F_{25}C_6F_{10}SO_2F$, т. кип. ~300°. Перфторированные сульфокислоты, содержащие 5—18 атомов С, их соли (в особенности К и Na) и амиды являются поверхностноактивными в-вами и пригодны для употребления при повышенной т-ре в присутствии сильных к-т или щелочей. К-соли III и IV в расплаве могут применяться в качестве теплоносителей и высокотемпературных смазок. 4-$CF_3C_6F_{10}SO_3H$ ингибирует коррозию Al в HCl-к-те. Л. Герман

22339 П. Получение Na-соли N-метилтаурина. Швален берг (Verfahren zur Herstellung von N-Methyltaurin-Natrium. Schwalenberg Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 13101, 23.04.57

Водный р-р Na-соли 2-хлорэтан-1-сульфокислоты вводят в р-цию с 10—12-кратным кол-вом водн. р-ра CH_3NH_2 (I) при обычном давлении. К перемешиваемому р-ру 103 *г* Na-соли 2-хлорэтан-1-сульфокислоты в 482 *мл* воды постепенно прибавляют при т-ре ~20—30° 720 *г* 32,6%-ного водн. I, смесь перемешивают 6 час., затем постепенно приливают 53 *г* 50%-ного NaOH, избыток I удаляют нагреванием р-ра, улавливая I водой, остаток I отгоняют с паром. Выход Na-соли N-метилтаурина 98%. Б. Фабричный

22340 П. Способ получения N-замещенных сультамов. Фейхтингер, Туммес (Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Sultamen. Feichtinger Hans, Tummes Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 935129, 10.11.55

Сультамы общей ф-лы RSO_2NXR', где *R* — насыщ. нормальный или разветвленный алкилен с 3—4 атомами С, X — CH_2, SO_2 или CO, а *R'* — H, или органич. радикал, получают действием алкил-, аралкилгалогенидов или галоидангидридов карбоновых или сульфоновых к-т на соответствующие сультамы RSO_2NH в виде их щел. солей или в присутствии сильной щелочи (NaOH, KOH). Р-цию проводят в водн. р-ре или в органич. р-рителе или без разбавителя. В качестве р-рителей применяют бзл., эф., толуол или диоксан, вода (5—10 ч. на 1 ч. щел. сультама). С галоидоангидридами карбоновых к-т р-ция протекает уже на холоду; с ароматич. сульфохлоридами необходимо 2-часовое нагревание при 50—80°, а с алкилгалогенидами (предпочтительно йодидами) — 10—24-часовое нагревание при 100—150°. С медленно реагирующими галоидопроизводными р-цию щел. сультамов лучше проводить без разбавителя с избытком галоидоалкила. С ароматич. сульфохлоридами р-ция протекает в течение нескольких минут при сплавлении эквимол. кол-в обоих реагентов при 50—150°. Исходные сультамы получают взаимодействием хлоргидратов алифатич. аминов с SO_2 и Cl_2, с последующей обработкой образовавшихся хлоргидратов аминосульфохлоридов основанием, термич. циклизацией хлорированных алифатич. сульфамидов или действием NH_3 на ω-оксиалкансульфамиды (герм. пат. 740814). Через р-р 30 *г* *н*-$C_4H_9NH_2$ в 300 *мл* CCl_4 пропускают HCl-(газ) до кислой р-ции по лакмусу, после чего при 30—40°, освещении ртутной лампой и энергичном перемешивании массу обрабатывают $SO_2 + Cl_2$ (1,3 : 1 по объему) в течение 6 час., отсасывают выпавшие кристаллы, промывают их 50 *мл* $CHCl_3$, растворяют в 250 *мл* лед. воды, медленно обрабатывают при 0° и перемешивании 9 н. NaOH до постоянной щел. р-ции (по лакмусу), оставляют на 2 часа при комнатной т-ре, после чего подкисляют небольшим кол-вом HCl, экстрагируют в перфораторе эфиром, отгоняют эф. и воду в вакууме на водяной бане и получают 30 *г* бесцветного масла, из которого в течение 3—5 дней выделяется ~5 *г* кристаллич. чистого δ-бутансультама $CH_2CH_2CH_2CH_2SO_2NH$; остаток (~25 *г*) представляет практически чистый α-метил-γ-пропансультам $CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2NH$. К 13,5 *г* последнего в 100 *мл* абс. бзл. добавляют 2,3 *г* Na и смесь нагревают при 60—70° с перемешиванием до полного растворения Na. Одновременно выпадает объемистый осадок $CH_2CH_2CH(CH_3)SO_2NNa$, который, не выделяя из суспензии в бзл., взбалтывают с 14 *г* C_6H_5COCl, через час отсасывают осадок, упаривают фильтрат и остаток промывают сначала небольшим кол-вом эфира, потом водой. После перекристаллизации из разб. сп. получают 15,1 *г* N-бензоил-α-метил-γ-пропансультама, т. пл. 118°. Аналогично получают N-*п*-толуолсульфонил- (т. пл. 179°), N-(4-ацетаминобензолсульфонил-1)- (т. пл. 203°), N-(4-аминобензолсульфонил-1)- (т. пл. 153°), N-метил- ($n^{20}D$ 1,4750), N-бензил- и N-ацетил-α-метил-γ-пропансультам ($n^{20}D$ 1,4905), N-*п*-нитробензоил- (т. пл. 95°) и N-*п*-толуолсульфонил-γ-бутансультам (т. пл. 172°) и N-ацетил-γ-пропансультам. Продукты применимы в фармации, а также в качестве исходных в-в в органич. синтезах. Я. Кантор

22341 П. Аминоалкильные эфиры. Бенневилл, Симс (Aminoalkyl esters. Benneville Peter L., Sims Homer J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2744885, 8.05.56

Соединения ф-лы $(CH_3)_2C(NH_2)(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_2$-$OOCCR{=}CH_2$ (I) (R — H или CH_3) получают нагреванием эфиров $CH_2{=}C(R)COOR'$ (R — H или CH_3; R' — CH_3, C_2H_5, C_3H_7 или C_4H_9) с 7-амино-3, 7-диметилоктанолом-1 (II) при 60—160° (лучше 65—125°) в присутствии катализаторов переэтерификации при нормальном, повышенном или пониженном давлении с отгонкой смеси образующегося спирта и избытка алкилакрилата. В качестве катализаторов обычно используют: $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(OC_3H_7$-*изо*$)$, (*изо*-$C_3H_7O)_4Ti$ и $(C_4H_9O)_4Ti$ в кол-ве 0,1—3% (от веса реагентов). Р-цию проводят в присутствии ингибиторов полимеризации (ди-β-нафтол, *п*-оксидифениламин или гидрохинон). Полученные I могут быть использованы как промежуточные в-ва в органич. синтезе, а также для получения полимеров и сополимеров. Смесь 57,6 ч. II, 66,6 ч. $CH_2{=}C(CH_3)COO$-CH_3, 2 ч. $Al(OC_3H_7$-*изо*$)$ и 7,2 ч. ди-β-нафтола кипятят 8 час. с отбором CH_3OH, получают 74 ч. I (R — CH_3), т. кип. 120—146/0,9 *мм*. Смесь 57,6 ч. II, 100 ч. $CH_2{=}CH$-$COOCH_3$, 5 ч. гидрохинона и 2 ч. $(C_4H_9O)_4Ti$ нагревают при кипении, а затем с отгонкой азеотропа метанол-$CH_2{=}CHCOOCH_3$ получают 75 ч. I (R — H), т. кип. 115—135°/1 *мм*. Полимеризацию I проводят в присутствии *азо-бис*-(α-метилбутиронитрила), *азо-бис*-(α,γ-диметилвалеронитрила), амида азодиизомасляной к-ты, диметилового, диэтилового или дибутилового эфира азодиизомасляной к-ты или диметилового эфира азобисвалериановой к-ты в кол-вах 0,1—2% или пере-

кисей: бензоила, капроила, ацетила, кумола, метилэтилкетона, бутилового эфира бензойной к-ты, а также гидроперекиси третичного бутила в кол-вах 0,1—5%. Для блочной полимеризации нагревают смесь I (R — H), I (R — CH_3) и 1% диметилового эфира азодиизомасляной к-ты 16 час. при 70°, получают прозрачную смолу, растворимую в органич. р-рителях, ее применяют для улучшения индекса вязкости смазочных масел, в качестве ингибитора коррозии и диспергента. Полимеризация в р-ре: смесь 40 ч. I (R — CH_3), 0,3 ч. нитрила азодиизомасляной к-ты (III) и 10 ч. $C_6H_5CH_3$ медленно прибавляют в реакционный сосуд при перемешивании и 110°, смесь выдерживают 20 час. при 110°, время от времени добавляя небольшие кол-ва катализатора в $CH_3C_6H_5$, добавляют $CH_3C_6H_5$ до содержания 40% нелетучей фазы; полимер может быть использован как присадки к маслам; аналогично полимеризуют I (R — H). Смесь 30 ч. I (R — CH_3), 70 ч. смеси лаурилового и миристилового эфиров акриловой к-ты, 0,125 ч. III и 5 ч. $C_6H_5CH_3$ медленно прибавляют в реакционный сосуд при перемешивании и 110° в токе N_2, во время сополимеризации прибавляют катализатор (через 3 часа 0,05 ч. III в 5 ч. $C_6H_5CH_3$, через 4 часа 0,02 ч. III в 1 ч. $C_6H_5CH_3$, через 5 час. 0,01 ч. III в $C_6H_5CH_3$, а через 6,8 час. добавляют $C_6H_5CH_3$ до 200 ч., получают продукт, содержащий 41,3% нелетучего в-ва (выход сополимера 82,7%), имеющего вязкость 161 *сст* при 35°. Как компоненты для сополимеризации с I также можно использовать: алкиловые эфиры акриловой и метакриловой к-т, диалкиловые эфиры итаконовой и фумаровой к-т, стирол, *n*-метилстирол, простые виниловые эфиры, сложные виниловые эфиры, аллиловые эфиры, винилпиридины, винилпирролидины, акрилонитрил, метакрилонитрил, амиды акриловой к-ты (включая N-замещ. амиды) и др. Г. Швехгеймер

22342 П. Способ получения илидов фосфора. Виттиг, Поммер (Verfahren zur Herstellung von Yliden des Phosphors. Wittig Georg, Pommer Horst) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 943648, 24.05.56

Соединения общей ф-лы $(R)_3\overset{+}{P}C(R'-)\overset{-}{R}''$ (I), где R — одинаковые или разные арилы или алкилы, которые могут содержать заместители (напр. окси-, алкокси-, —COOH, COOR‴, $CONH_2$ или CN-группы и изолированные или сопряженные двойные или тройные связи; R′ и R″ — H, одинаковые или различные алкилы или арилы, подобные R) образуются при обработке четвертичных фосфониевых солей) $[(R_3\overset{+}{P}CH(R')(R'')]\overset{-}{X}-$ (где R, R′ и R″ — те же, что и в I; X — галоид) в-вами, связывающими галоидоводороды (напр. алкоголятами щел. или щел.-зем. металлов) в отсутствие влаги и кислорода воздуха. Р-цию проводят в присутствии безводн. р-рителей или разбавителей (напр., C_6H_6, эфир, тетрагидрофуран или спирты). I образуются уже при комнатной т-ре, однако иногда полезно нагревание. При использовании в качестве р-рителей спиртов образуются р-ры I, которые быстро реагируют с альдегидами, значительно медленнее с кетонами, а с эфирами, амидами и нитрилами в заметной степени только в течение нескольких дней. К р-ру 11,5 ч. Na в 150 ч. абс. спирта при 20—30° быстро добавляют р-р 200 ч. $[(C_6H_5)_3(C_6H_5CH_2)\overset{+}{P}]Cl-$ в 150 ч. абс. спирта (через 10 мин. р-р имеет pH 7—8), получают р-р, из которого частично выпадают красные ромбич. кристаллы I (R = R″ = C_6H_5, R′ = H). К р-ру 260 ч. $(C_6H_5)_3P$ в 1300 ч. C_6H_6 прибавляют 122 ч. $ClCH_2COOC_2H_5$ и кипятят смесь 5 час., осадок промывают C_6H_6, получают 340 ч. $[(C_6H_5)_3(CH_2COOC_2H_5)\overset{+}{P}]Cl-$, т. пл. 142°; р-р 194 ч. этого соединения в 400 ч. абс. спирта быстро прибавляют при 20° и перемешивании к р-ру 11,5 ч. Na в 150 ч. абс. спирта, получают р-р $H_5C_2OOCCH=$ $=P(C_6H_5)_3$ выход ~100%. Смесь 266 ч. $(C_6H_5)_3P$, 900 ч. C_6H_6 и 75 ч. $ClCH_2CN$ кипятят 8 час., получают 270 ч. $[(C_6H_5)_3(CH_2CN)\overset{+}{P}]Cl-$, т. пл. 244°; р-р 175 ч. последнего в 60° ч. абс. спирта быстро прибавляют при перемешивании и 20° к р-ру 11,5 ч. Na в 130 ч. абс. спирта, перемешивают 30 мин., получают р-р $NCCH=P(C_6H_5)_3$, из которого выделяется кристаллич. порошок, очевидно, продукт присоединения спирта. Аналогично из 266 ч. $(C_6H_5)_3P$ 93 ч. $ClCH_2CONH_2$ в 900 ч. C_6H_6 получают 300 ч. $[(C_6H_5)_3(CH_2CONH_2)\overset{+}{P}]Cl-$, т. пл. 176°; р-р 180 ч. последнего в 450 ч. спирта прибавляют при 40—50° и перемешивании к р-ру 11,5 ч. Na в 120 ч. абс. спирта (через 10 мин. р-р имеет нейтр. р-цию), получают с выходом ~100% $H_2NCOCH=P(C_6H_5)_3$, который быстро реагирует с 40 ч. $CH_3CH=CHCHO$, образуя $(C_6H_5)_3PO$ и 33 ч. амида сорбиновой к-ты, т пл. 167—168°. Г. Швехгеймер

22343 П. Ди-(тригалоидсилил)-алкены и метод их получения. Уагнер, Пайнс (Di (trihalosilyl) alkenes and method for preparation threof. Wagner Gearge H., Pines Arthur N.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2740802, 3.04.56

Ди-(тригалоидсилил)-алкены получают дегидрогалоидированием ди-(тригалоидсилил)-моногалоидалканов, содержащих 2—5 атомов C, в присутствии $AlCl_3$ при т-ре 100—200°. В сосуд загружают 175 *г* 1,2-ди-(трихлорсилил)-хлорэтана и 0,5 *г* $AlCl_3$, соединяют с 12-тарельчатой колонной, способной работать под вакуумом. Т-ру сосуда постепенно повышают, пока она не достигнет 180°, при этом начинается дегидрохлорирование; давление также повышают до 740 *мм* рт. ст. Получают 161 *г* дегидрохлорированного продукта с т. кип. 180—185°, который является смесью *цис*- и *транс*-1,2-ди-(трихлорсилил)-этилена. *Транс*-изомер, т. кип. 191°, т. пл. 36°; *цис*-изомер, т. кип. 187°, т. пл.— 28°, $n^{20}D$ 1,4939, d^{25} 1,58. Р-цией трихлорсилана с β-хлорвинилтрихлорсиланом получают 148 *г* смеси 1,1- и 1,2-ди-(трихлорсилил)-хлорэтанов, добавляют 1 *г* $AlCl_3$ и нагревание продолжают при 85 *мм* рт. ст., затем давление повышают так, чтобы установилась т. кип. 195; при этом выход смеси *цис*- и *транс*-1,2-ди-(трихлорсилил)-этилена и 1,1-ди-(трихлорсилил)-этилена 134 *г*. 1,1-ди-(трихлорсилил)-этилен выделяют ректификацией: т. кип. 189°, т. пл. < —80°, d^{25} 1,51, $n^{20}D$ 1,487. Этим способом могут быть дегидрогалоидированы также ди-(тригалоидсилил)-галоид-пропан,-бутан и- пентан. Получаемые галоидсиланы могут быть исходными продуктами для гидролиза в силоксаны или для других кремнеорганич. синтезов. И. Д.

22344 П. Получение Pb^{2+}-алкоголятов. Лангханс (Verfahren zur Herstellung von Blei-(II)-alkoholaten. Langhans Heinrich) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 955321, 03.01.57

Доп. к пат. ФРГ 951626 (РЖХим, 1957, 67181). Способ, отличающийся от указанного в пат. 951626 тем, что горячий р-р безводн. $(CH_3COO)_2Pb$ в многоатомном спирте [напр, гликоле (I)] прибавляют к горячему р-ру эквивалентного кол-ва Na-алкоголята многоатомного спирта. К перемешиваемому горячему (128°) р-ру 0,2 моля $(CH_3COO)_2Pb$ в 2,5-кратном кол-ве I быстро прибавляют горячий (131°) р-р 0,4 моля Na в 149 *г* I. Смесь охлаждают при частом встряхивании, отсасывают продукт, промывают горячим I и ацетоном и высушивают в вакууме. Получают Pb^{2+}-гликолят, содержащий 76,72% Pb и 0,006% Na. В. Красева

22345 П. Изомеризация алканов и циклоалканов. Элкинс (Isomerization of alkanes and cycloalkanes. Elkins Robert H.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2766302, 9.10.56

Алканы или циклоалканы контактируют при 340—

540° с Pt-катализатором на кислом носителе (платина на активированном фторидами Al_2O_3) в присутствии небольшого кол-ва H_2S или меркаптанов для подавления образования ароматики и гидрокрекинга при давл. 14—70 *ати*. В реактор подается H_2 в соотношении с углеводородом 1—20 : 1 и соединение S в кол-ве 0,7—1 вес.% к реакционной смеси. Объемная скорость жидкости от 0,5 до 8. Фракция циклогексана с 0,76 вес.% S в виде третичного бутилмеркаптана была пропущена над катализатором, содержащим 0,3% платины, 0,75% F на алюмогеле при 485°. Конечный продукт содержал 87% метилциклопентана и 13% циклогексана. Только 4,8% присутствующих нафтенов были крекированы в алифатич. соединения, а 11,5% были дегидратированы в бензол. Метод пригоден также для изомеризации нормальных алканов. И. Дорман

22346 П. **Метод получения 1-метилциклогексена-1.** Ламберт, Полфриман (Verfahren zur Herstellung von 1-Methylcyclohexen-(1). Lambert Arthur, Palfreeman Herbert) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 947474, 16.08.56

1-метилциклогексен-1 (I) получают жидкофазной дегидратацией при 120—150° 1-метилциклогексанола-2 (II) (содержащего, напр., 35—40 вес. % *цис-* и 60—65% *транс*-изомеров) в присутствии активированной к-той отбельной глины. Р-цию проводят как при нормальном, так и при повышенном давлении. На 162 ч. II берут 10 ч. катализатора при нормальном давлении или 32,5 ч. при повышенном (5,3 *ат*). Отгоняют азеотроп вода — I при т-ре 82—90°. I отделяют и перегоняют, т. кип. 110°. Выход 85—90%. I в очищ. или неочищ. виде можно применять как исходное соединение для получения антиоксидантов (напр., конденсацией 2 молей I и 1 моля *бис*-(2-окси-5-метилфенил)-метана). Ю. Г.

22347 П. **Получение 1,2-эпоксициклооктана.** Пахали, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von 1,2-Epoxycyclooktan. Pachaly Heinz, Schlichting Otto). Пат. ФРГ 962073, 18.04.57

Циклооктен (I) при обычной или слегка повышенной т-ре обрабатывают небольшим избытком водн. (лучше 35%-ной) H_2O_2 и 0,3—2 молями HCOOH; кол-ва H_2O_2 и HCOOH подбирают так, чтобы не образовывался гомог. р-р. Способ можно осуществлять непрерывно. К охлаждаемой и перемешиваемой смеси 1100 ч. I и 1250 ч. 35%-ной H_2O_2 постепенно прибавляют 230 ч. конц. HCOOH. Смесь перемешивают при т-ре ~ 30° 24 часа, отделяют верхний слой и промывают его водой, разб. NaOH и р-ром $NaHSO_3$. Если в-во затвердевает, к нему прибавляют углеводород или хлорированный углеводород. Водн. слой экстрагируют тем же р-рителем. На колонне отгоняют 140 ч. непрореагировавшего I, остаток (1028 ч.) имеет т. пл. 48—52° и в некоторых случаях может применяться без очистки. Фракционированием выделяют 957 ч. (87%) чистого 1,2-эпоксициклооктана (II), т. кип. 82,5°/22 *мм*, 98—102°/50 *мм*, т. заст. 57,3—57,8°. II является полупродуктом для лекарственных в-в и пластич. масс. В. Красева

22348 П. **Получение производных 3-кето-4-метилциклогексилметана.** Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога (3-ケト-4-メチルシクロヘキシメルタン置換體の製造法. 阿部泰夫, 春川忠二, 石川尙, 三木卓一, 角正夫, 梅正) [武田藥品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7080, 3.10.55

Гидрированием соединений общей ф-лы $CH_2COCH(CHO)CH_2CH_2CHC(R)(R')COOR''$ (I), (R и R'' — H или C_nH_{2n+1}, R' — H или $COOC_nH_{2n+1}$) в спирте или CH_3OH над Pd-катализаторами при 20°, нормальном давлении, получают производные 3-кето-4-метилциклогексилуксусных и малоновых к-т. Р-р 4,2 *г* I, R = R'' — CH_3, R' — H, гидрируют в 40 *мл* CH_3OH над 1 *г* 10%-ного Pd/C 30 мин. Получают 3 *г* метилового эфира α-(3-кето-4-метилциклогексил)-пропионовой к-ты, т. кип. 150—155°/16 *мм*, семикарбазон, т. пл. 168°. Аналогично получают диэтиловый эфир 3-кето-4-метилциклогексилметилмалоновой к-ты, т. кип. 120—130°/1 *мм*, семикарбазон, т. пл. 167—168° (из CH_3OH). Н. Швецов

22349 П. **Производство N,N-полиоксиэтилированных смоляных аминов.** Сандберг (Production of N,N-polyoxyethylated rosin amines. Sundberg Robert L.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742455, 17.04.56

N,N-Полиоксиэтилированные смоляные амины (I), свободные от примеси свободных первичных и вторичных смоляных аминов (СА), получают р-цией одного моля СА сначала с 2—5 молями окиси этилена (ОЭ) без катализатора и р-рителя при т-ре 100—150° под давл. 1—3 *ат*, а затем с 35 молями ОЭ в присутствии щел. катализатора (NaOH, KOH, $NaOCH_3$ и др.) при т-ре 60—200° под давл. 1,5—3,5 *ат*. Полученные этим методом I содержат от 2 до 40 оксиэтильных групп, причем растворимость I в воде возрастает с увеличением их содержания. 317 СА *D*, представляющего собой смесь первичных аминов, полученных из смеси дегидроабиетиновой, дигидроабиетиновой и тетрагидроабиетиновой к-т, обрабатывают медленным добавлением избытка ОЭ (газ) при давл. 1,5—2,5 *ат* и т-ре 150° до прекращения поглощения ОЭ (за 7 час. поглощается 104 *г* ОЭ). Полученный вязкий продукт цвета янтаря свободен от примеси первичных или вторичных аминов; молярное соотношение ОЭ к СА — 2,36. 317 *г* СА *D* обрабатывают 92 *г* ОЭ при 110° и давл. 2 *ат* в течение 4,5 час.; к концу этого периода давление упало до 0,35 *ат*. В образце, взятом из автоклава, оказалось менее 1% первичного и 3% вторичного аминов (мол. вес первичного амина принят 317, а вторичного — 361). Молярное соотношение ОЭ к СА — 2,1. Затем в автоклав при 2 *ат* добавляют 1,24 *г* NaOH и 704 *г* ОЭ в течение 8,5 час. при т-ре 110°. Полученный цвета янтаря продукт растворим в воде во всех соотношениях; молярное отношение ОЭ к СА — 19,0. Продукт, получаемый в 1-й стадии, может быть использован как добавка к эмульсиям при сверловке и как ингибитор коррозии в травильных ваннах. Продукт с низким содержанием оксиэтильных групп является как водо- так и маслорастворимым. I с 8—30 (8—15) оксиэтильными группами обладают прекрасными моющими свойствами для целлюлозных материалов. I с 30—40 оксиэтильными группами может применяться как деэмульгатор нефтей и флотореагент. И. Дорман

22350 П. **Получение бензола и его производных.** Нагасава, Мацусава, Хасидзумо, Йосида (ベンゼン又はその誘導體の製造法. 長澤不二男, 松澤勝人, 橋爪源次郎, 吉田清) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5622, 13.08.55

Ацетилен в присутствии триалкил- и триарилфосфинов (ТФ) в атмосфере N_2 дает над Ni-катализаторами ароматич. соединения в тех условиях, в которых без ТФ образуется циклооктатетраен. Смесь 500 *мл* C_6H_6, 2 *г* ацетилацетата-Ni (I), 7 *г* CaC_2 и 2 *г* $(C_6H_5)_3P$ (II) при 50—150°, 3—30 *ат* за 4 часа поглощает 100 *л* ацетилена, который на 80% превращается в C_6H_6 и на 11% в стирол. В 500 *мл* тетрагидрофурана вносят 12 *г* $Ni(CN)_2$, 10 *г* CaC_2 и 1 *г* II и при 80°, 20 *ат* пропускают ацетилен и добавляют пропаргиловый спирт (III). Получают триоксиметилбензол (IV). В смесь 400 *г* C_6H_6, 2 *г* ацетилацетонида- Ni, 10 *г* CaC_2 и 1 *г* II при 80°, 20 *ат* 10 мин. подают ацетилен. Получают 50 *г* фенилацетилена. В смесь 500 *мл* C_6H_6 с 2 *г* I, 7 *г* CaC_2 и 2 *г* II при 70°, 25 *ат* 10 мин. пропускают ацетилен,

затем 4 часа добавляют 50 *мл* III и 30 *л* ацетилена. Получают 22 *г* бензилового спирта, 11 *г* ксилиленгликоля и 2 *г* IV. Н. Швецов

22351 П. Получение *n*-цимола. Крёпер (Verfahren zur Herstellung von p-Cymol. Kröper Hugo) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 961979, 18.04.57

Бициклические терпены [скипидар (I), α-пинен, β-пинен или их смеси] дегидрируют над катализатором (К), содержащим 10—50% Cu (лучше ~30%), желательно в присутствии Co, Ni или Ag, при 120—300° (150—200°). Медь может быть использована в виде ее сплавов или CuO. Для приготовления К носитель (силикагель, асбест, силикаты, Al_2O_3) пропитывают смесью р-ров Cu-соли и соли Co, Ni или Ag, а также соли металла активатора (Cr, Zn, Mn, Ba), сушат в токе O_2 при 300—400°, восстанавливают H_2 при 150—200°; К применяют в виде таблеток или палочек. Дегидрирование проводят в жидкой или паровой фазе. 150 *мл* К, содержащего ~30% Cu, нанесенной на силикат Mg, активированного добавкой 0,5% Cr_2O_3, формованного в виде палочек (диам. 3 *мм*, длина 5 *мм*), помещают в трубу диам. 25 *мм*, обогреваемую через рубашку парами анилина. Через трубу пропускают 0,02 *нм*³ H_2 и 30 *мл* в час I (*d* 0,86), состоящего на 95% из α- и β-пинена. Получают 26 *г* продукта, т. кип. 160—180° (основная фракция имеет т. кип. 175—177°), содержащего (в %): 80 *n*-цимола, 1 *м*-цимола, 16 дипентена и 3 остатка. В фарфоровую трубку емк. 500 *мл* с электрич. обогревом помещают К, восстановленный при 200°, состоящий из формованного силикагеля, 25% Cu, 15% Ni и 1% Mn. Над К при 250—300° пропускают 50 *мл/час* I. Из 100 ч. продукта, наряду с 5—6 ч. фракции, кипящей до 150°, и 50 ч. I, получают 40 ч. цимола (95% *n*-цимола и 5% *м*-цимола). Остаток ~ 4—5 ч. Б. Фабричный

22352 П. Получение хлоранила. Шефлер, Шульце (Verfahren zur Herstellung von Chloranil. Schäffler Alfred, Schulze Dieter). Пат. ГДР 12224, 11.10.56

Побочные водорастворимые продукты, образующиеся в кол-ве 3—8% при бекмановской перегруппировке циклогексаноноксима H_2SO_4 или олеумом, хлорируют в присутствии воды и полученный неочищ. хлоранил (I) обработкой CH_3OH освобождают от примесей. В 1600 *мл* водн. р-ра, в основном содержащего вышеуказанные побочные продукты (капролактам экстрагируют трихлорэтиленом), пропускают 3—4 часа мелкими пузырьками Cl_2 со скоростью 30—50 *л/час*, затем нагревают до 90—100°. После охлаждения отфильтровывают 50 *г* неочищ. I, перемешивают с 300 *мл* CH_3OH, суспензию нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и промывают осадок 100 *мл* CH_3OH. Получают 10 *г* I с т. пл. 266°, после перекристаллизации из CH_3OH, т. пл. 288—289°. Химизм процесса не выяснен. В. Красева

22353 П. Производство ароматических монооксисоединений из ароматических кислот. Толенд (Manufacture of monohydroxy aromatic compounds from aromatic carboxylic acids. Toland William G., Jr) [California Research Corp.]. Пат. США 2762838, 11.09.56

Ароматические монокарбоновые к-ты, имеющие < 13 атомов C (напр., бензойная, *трет*-бутилбензойная, толуиловые, нафтойные), окисляют в жидкой фазе (расплав или р-р) в эфиры соответствующих фенолов O_2-содержащим газом при 200—315° в присутствии Cu-катализатора в кол-ве от 0,1 до 10 вес.% окисляемой к-ты [можно Cu_2O, $Cu(CH_3COO)_2$, $CuCO_3$, $CuSO_4$, $Cu(C_6H_5COO)_2$, Cu], гидролизом которых получают фенолы. В качестве р-рителей применяют эфиры, получающиеся в результате р-ции, углеводороды, стойкие к окислению (дифенил), пергалоидные соединения (гексахлорбутадиен), H_2O. Окисление сопровождается перегруппировкой заместителей в бензольном кольце из орто-положения в мета-, из мета- в орто- и пара-положения, из пара- в мета-положение. 122 *г* C_6H_5COOH и 1,2 *г* CuO помещают в стеклянный сосуд емк. 200 *см*³, нагревают до 246° и вводят O_2 со скоростью 190 *см*³/*мин* в течение 40 мин. Реакционную смесь кипятят с 60 *г* NaOH, растворяют в 500 *мл* H_2O и 50 *мл* этанола и оставляют на 12 час., после чего отгоняют этанол, фильтруют, подкисляют HCl до pH 6, фенол экстрагируют эфиром, после разгонки получают 11,1 *г* фенола 82%-ной чистоты, причем головная фракция (180—183°) содержит 6,1 *г* фенола 95%-ной чистоты; C_6H_5COOH регенерируют (109 *г*). Аналогично получают (перечислены продукт р-ции, выход, исходное в-во, скорость подачи воздуха (в *см*³/*мин*), т-ра и время нагревания смеси в часах, % конверсии): фенилбензоат, 41,5%, C_6H_5COOH, 250, 250°, 3, 63,5%; *м-трет*-бутилфенол, 56,5 вес.%, *n-трет*-бутилбензойная к-та, 250, 260°, 1,75, 37,5%; *м*-крезол, 2,6 *г*, *о*-толуиловая к-та (34 *г*), 200, 249—285°, 2,5. 61 *г* C_6H_5COOH, 20 *г* CuO и 15 *мл* ксилола нагревают до 260—300° в течение 5,5 часа, смесь охлаждают, разбавляют ксилолом, фильтруют, разгоняют при 20 *мм* Hg, выход фенилбензоата 31 *г*, конверсия 61,4%. Аналогично получают (перечислены продукт, выход, исходное в-во, т-ра и время р-ции, % конверсии: *м-трет*-бутилфенол, 50,5%, *n-трет*-бутилбензойная к-та, 288°, 8 час, 75,5%;смесь равных кол-в *о*- и *n*-крезолов, 69% *м*-толуиловая к-та, 260—288°, 9 час; *м*-крезол (21,1 *г*), *м*-толуиловая к-та (68 *г*), 249—299°, 16,5 часа, 93%. И. Дорман

22354 П. Дегалоидирование галоидзамещенных оксиароматических соединений. Глейм (Dehalogenation of halo-substituted hydroxy aromatic compounds. Gleim William K. T.) [Universal Oil Products. Co.]. Пат. США 2766295, 9.10.56

Дегалоидирование проводят обработкой дегалоидирующими агентами, такими, как H_2O, NH_3, первичные алифатич. амины, ароматич. амины, циклоалкиламины, при повышенных т-рах (150—300°, лучше 225—260°) и давлении (2—200 *ат*, предпочтительно 15—50 *ат*) в атмосфере N_2 в течение 2—12 час. Процесс можно вести периодически или непрерывно. В описанных примерах процесс велся при т-ре 250°, давл. 20 *ат* в течение 4 час. При этих условиях, применяя: а) 1 моль *о*-хлорфенола (I) и 3 моля анилина, б) 1 моль I и 3 моля аммиака, в) 1 моль *n*-хлорфенола и 3 моля анилина вместе с 1 молем HCl и 500 *г* воды, г) 1 моль I и 3 моля диэтилентриамина, д) 1 моль I и 500 *г* воды, е) 1 моль I, 500 *г* воды и 100 *г* конц. HCl, было дегалоидировано соответственно 54, 60, 55, 29, 32, 40%, первоначально взятого хлорфенола с образованием C_6H_5OH. И. Дорман

22355 П. Способ очистки фенолов. Массон (Procédé de purification des phénols bruts. Masson R.) [Hoillères du Bassin de Lorraine]. Франц. пат. 1116526, 8.05.56

Фенол (I) очищают от минер. примесей, обрабатывая его H_2SO_4 (II) при т-ре < 50°. После разделения II, оставшуюся в I, нейтрализуют NH_3-газом или водн. NH_3, выпавшие соли отфильтровывают. Отработанную II можно использовать для выделения I из фенолятов. 1 *т* I (16% воды и 12,8 *г* золы на 1 *кг*) перемешивают с 65 *кг* II (60° Bé). Смесь отстаивают 2 часа. Получают I (5% воды, 0,35 *г* золы, 4,7 *г* II на 1 *кг* I). После перемешивания с 5 *л* воды. NH_3 (18° Bé) и отделения выпавших солей получают I (5,4% воды, 0,2 *г/кг* золы, 1 *г/кг* связанного NH_3). При перегонке очищ. I в кубе не происходит накопление минер. веществ. В. К.

22356 П. Получение ароматических карбоновых кислот. Лист (Verfahren zur Herstellung von aroma-

tischen Carbonsäuren. List Ferdinand) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 962788, 25.04.57

Ароматические в-ва, имеющие боковые цепи [толуол, ксилол, моно-, ди- и триэтилбензол, фенилэтиловый спирт, фенилацетальдегид, ацетофенон (I)], окисляют гипохлоритом в водн. эмульсии. В качестве эмульгаторов применяют сульфонаты высших парафинов или алкилнафталинов в кол-ве ~ 1%. Из 1000 ч. р-ра NaClO (70 ч. активного Cl), 20 ч. NaOH, 40 ч. I и 1 ч. парафинсульфоната (получен сульфохлорированием высших парафинов и последующим омылением) при 20° и интенсивном перемешивании готовят эмульсию и постепенно нагревают ее до 60°. После исчезновения активного Cl избыточный I отгоняют с паром. Подкислением выделяют C_6H_5COOH с выходом ~ 100%. Аналогично из *п*-диацетилбензола получают терефталевую к-ту (II), выход ~100%; из *п*-ксилола — II, выход 80%. К смеси 2000 ч. воды и 275 ч. NaOH добавляют 50 ч. продукта окисления *п*-диизопропилбензола воздухом в присутствии Co-солей до поглощения 40% теоретич. кол-ва O_2, необходимого для окисления *п*-диизопропилбензола в II, прибавляют 5 ч. эмульгатора и, перемешивая при 80—90°, вводят сильный ток Cl_2. После пропускания 237 ч. Cl_2 подкислением выделяют II, выход 95%. Диметиловый эфир полученной II после 1-кратной кристаллизации имеет т. пл. 140,5°. Б. Ф.

22357 П. **Выделение фталевого ангидрида в расплавленном виде.** Смит (Recovery of molten phthalic anhydride. Smith Calvin S., Jr) [California Research Corp.]. Канадск. пат. 518012, 1.11.55

Подходящие углеводороды подвергают окислению во фталевый ангидрид (I) р-цией в паровой фазе с избытком O_2-содержащих газов в присутствии катализатора, содержащего окислы V, при т-ре 315—650°. Из горячих газов, выходящих из зоны окисления, выделяют I пропусканием их снизу через слой гранулированного твердого материала; охлажд. газы удаляют сверху, а полученный жидкий I из средней части. В частности указано: а) введение газов с т-рой 204—538° противотоком к движущемуся потоку холодного твердого теплообменного материала; т-ра газов при этом понижается ниже т-ры кипения I, но выше его т-ры плавления, жидкий I отделяют, а газообразную смесь, практически не содержащую I, удаляют при т-ре < 93°; б) указанный теплообменный материал в самой верхней части смачивают водой I, и маленновый ангидрид, содержащийся в газах, улавливают в жидкой форме в средней части теплообменного слоя и разделяют последующей фракционной перегонкой, а отходящие газы удаляют при т-ре < 65°. Приведена схема аппаратуры. В. Уфимцев

22358 П. **Эфиры арилиндандикарбоновой кислоты.** Пайнс (Arylindan dicarboxylic acid esters. Pines Herman) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2742493, 17.04.56

Соединения общей ф-лы I, где R — углеводородный, оксиуглеводородный остаток или остаток спирта, гликоля, фенола, чаще всего полиоксиалкиленовый оста-

ROOC–[индан]–C(R″)CH₂R′ / >–R / C(R″)C₆H₄COOR-*п* — I

ток полигликоля общей ф-лы HO $(C_nH_{2n}O_x OH$ (II) (n = 2—5,X = 2—20), R′ и R″ — H, алкил, циклоалкил (предпочтительно алкил), получают этерификацией арилиндандикарбоновой к-ты ф-лы I (R = H) спиртом, фенолом, гликолем или II: а) нагревают смесь реагентов почти до кипения в водн. р-ре в присутствии минер. к-ты (0,5—10 вес.%), б) I (R = H) обрабатывают PCl_5, выделяют дихлорангидрид, конденсируют его с II нагреванием до ~ 20° или выше, пока не прекратится выделение HCl, в) конденсируют I (R = H) с соответствующей окисью алкилена, нагревая смесь реагентов при 50—150° под давлением до тех пор, пока длина полиоксиалкиленовой цепи будет достаточна, чтобы обеспечить желаемую степень растворимости в воде конечного продукта. I (R = H) получают окислением алкильных групп у соответствующих алкиларилинданов, которые синтезируют конденсацией *п*-диалкилбензолов, напр. *п*-*втор*-алкилтолуола, в присутствии олефина с разветвленной цепью или циклоолефина (триметилэтилен, дигидролимонен, метилциклогексен, 1,1,3-триметилциклогексен, ментен) и катализатора (H_2SO_4, HSO_3Cl, HF, H_3PO_4 или $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, BF_3, а также эфиратов, алкоголятов, ацетонатов, последних при т-ре от —30° до 200° и давл. до 100 *ат*.) Селективное окисление алкильных групп, присоединенных к бензольным кольцам, проводят в водн. среде хромовой к-той, перманганатом, разб. HNO_3 при 20—200°. Конденсацией *п*-*втор*-бутилтолуола в присутствии 4-метилциклогексена и HF при т-ре 0° получают смесь соединений, из которых выделяют фракцию, кипящую в диапазоне 163—169°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5565, представляющую собой 1,2,3,6-тетраметил-3-этил-1-*п*-толилиндан. Это соединение окисляют хромовой к-той при ~20° (7 *г* хромовой к-ты, 30 *мл* CH_3COOH, 30 *мл* H_2O, 5 *мл* H_2SO_4) в соответствующую дикарбоновую к-ту I (R = H, R′ = R″ = CH_3), т. пл. 309—312°, которую растворяют в бензоле (10 *г* к-ты на 100 *мл* бал), смесь энергично перемешивают, нагнетая в реактор окись этилена при 50° и 15 *ат* в течение 15—20 мин. После удаления бензола получают эфир, содержащий ~ 15 оксиэтиленовых групп в каждом R. Получаемые эфиры арилиндандикарбоновых к-т могут применяться как эффективные пеногасители в неводн. (R — алкил, арил или их оксипроизводные), а также в водн. средах (R — полиоксиполиалкилен, либо алкил, имеющий гидрофильные заместители — SO_3H, NH_2 и др.). И. Д.

22359 П. Способ получения цианбензолкарбоновых кислот (Procédé de préparation d'acides cyanobenzène carboxyliques) [California Research Corp.]. Франц. пат. 1117376, 22.05.56

Бензонитрил, в котором 1—3 атома H в ядре замещены низшими алкилами, окисляют газом, содержащим O_2, при 150—260° (175—225°) в присутствии растворимого катализатора (К), содержащего металл с переменной валентностью, напр. Co-, Mn-, Cr-, Ni- или Pb-соли толуиловой или нафтеновых к-т. Кол-во К, считая на металл, 0,001—0,05%. Без К выходы ниже. Окисление можно проводить при обычном давлении, но лучше при давл. ~ 7 *ат*. Смесь изомерных циантолуолов (I) и такое кол-во Co-солей нафтеновых к-т, чтобы содержание Co в реакционной массе было 0,005%, при 196° в течение 5—6 час. окисляют воздухом. В р-цию входит 35% I. Получают цианбензойную к-ту (II) с выходом 76,4%, считая на вошедший в р-цию I. Окислением 1-циан-3,5-диметилбензола получают в тех же условиях 5-цианизофталевую и 5-циан-3-метилбензойную к-ты. Из 3-этилцианбензола получают II, 3-цианацетофенон и небольшое кол-во метил-(3-цианфенил)-карбинола; из изопропилцианбензола получают II. В. Красева

22360. Получение нитропроизводных ароматических аминов. Наканиси, Хори, Набэсава (芳香族アミノ化合物のニトロ誘導體の製造方法. 中西榮二, 堀暉芳, 鍋澤誠三) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8928, 7.12.55

Ароматические амины (А) обрабатывают $CO(NH_2)_2$ или $COCl_2$. Получают N,N′-диарилмочевины, которые при нитровании дают динитро-N,N′-динитроарилмочевины (ДМ). В результате омыления последних получают нитропроизводные А. Получены следующие ДМ: N,N′-ди-(*п*-нитро-фенил)-, N,N′-ди-(*о*-хлор-*п*-нитрофенил)-, N,N′-ди-(*о*-нитро-*п*-хлорфенил)-, N,N′-ди-(*п*-ни-

тро-*о*-толил)-, N,N′-ди-(*о*-нитро-*п*-толил)- (I), N,N′-ди-(*о*-нитро-*п*-анизил)-, N,N′-ди-(*п*-нитро-*о*-фенетил)-, N,N′-ди-(*о*-нитро-*п*-фенетил)-мочевина. Из *о*-анизидина и мочевины после 20 час. кипячения в хлорбензоле получают N,N′-ди-*о*-анизилмочевину, выход 86%, т. пл. 170—180°, которую нитруют 5 час. при 40—45° 62%-ной HNO_3. Получают N,N′-ди-(*п*-нитро-*о*-анизил)-мочевину, выход 95,6%, т. пл. 286°. 36,2 ч. последней омыляют 500 ч. воды с 2 ч. активированного угля 5 час. при 210—215°, 10—11 *ат*. Получают 31 ч. *п*-нитро-*о*-анизидина. Тем же путем получают N,N′-ди-*п*-толилмочевину, выход 83,5%, т. пл. 255°, которую нитруют при 55—60° 4 часа, и получают I, выход 93%, т. пл. 245°. Омыление проводят при 180—190°, 9—10 *ат*, получают *о*-нитро-*п*-толуидин, выход 94%. Н. Швецов

22361 П. Получение *п*-нитро-N-(2-диэтиламиноэтил)-бензамида. Ямадзаки, Сэки, Цукамото (パラニトロ -N(2- ヂエチルアミノエチル) ベンツアミドの製造法. 山崎道雄, 關誠治, 塚本義二) [田邊製薬株式會社, Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5974, 26.08.55

Из хлоргидрата *п*-нитробензиминоэтилового эфира (I) и β-(диэтиламино)-этиламина (II) получают хлоргидрат *п*-нитро-N-(2-диэтиламиноэтил)-бензамидина (III), который в спирт. р-рах превращают в *п*-нитро-N-(2-диэтиламиноэтил)-бензамид (IV), полупродукт для синтеза прокаиноподобных в-в. К 205 *г* I в 300 *мл* безводн. спирта добавляют при 0—5° 103 *г* II и пропускают HCl-газ. Получают 250 *г* III, который превращают в основание (10%-ным NaOH) и нагревают 5 час. в 750 *мл* спирта и 750 *мл* воды. Получают IV, выход 70% и немного *п*-$NO_2C_6H_4CONH_2$. При нагревании основания III в 50%-ном CH_3OH получают IV, выход 68%. Н. Швецов

22362 П. Получение N-*трет*-алкилариламинов, имеющих отрицательные заместители. Глейм (Production of negatively substituted N-tertiaryalkylarylamines and derivatives thereof. Gleim William K. T.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2766277, 9.10.56

Первичные ариламины, имеющие в пара- или ортоположениях отрицательные заместители (—CN, —COOH, —SO_3H, —NO_2), алкилируют *трет*-алифатич. спиртом, содержащим от 4 до 20 атомов С, при т-ре ~ 20—100° в присутствии кислого катализатора (H_3PO, $H_4P_2O_7$, полифосфорные к-ты, сульфоновые к-ты общей ф-лы RSO_3H, где R — алкил или арил). 1 моль *п*-нитроанилина растворяют в 85% H_3PO_4, добавляют при перемешивании 1,5—2 моля *трет*-бутанола при т-ре ⩽ 60°, медленно нагревают без перемешивания от 70° до 80° в течение 3 час., разбавляют 10-кратным объемом H_2O для осаждения N-*трет*-бутил-*п*-нитроанилина (I), который смешивают с конц. р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром, растворяют в CS_2 для удаления непрореагировавшего *п*-нитроанилина. Фракционным осаждением из бал. пентаном получают I, выход 90%. Нитрозированием I получают не растворимый в воде нитрозамин с т. пл. 135°. I растворяют в этилацетате и гидрируют H_2 при 20° в присутствии Ni-кизельгурового катализатора (60 вес.% Ni) или Pd на $CaCO_3$, получают N-*трет*-бутил-*п*-фенилендиамин, который при алкилировании *трет*-бутилйодидом дает N,N′-ди-*трет*-бутил-*п*-фенилендиамин. Эти соединения могут применяться как эффективные антиоксиданты газолинов, а также растительных, животных и синтетич. масел. Когда отрицательный заместитель находится в мета-положении к аминогруппе, выход N-алкилированного продукта незначителен (10%). Аналогично получают (перечислены: продукт, т. кип., выход, продукт нитрозирования, его т. пл.): *трет*-бутил-*о*-нитроанилин, 75—90°/0,05—0,1 *мм*, 60%, N-*трет*-бутил-N-нитрозо-*о*-нитроанилин, 159°; *трет*-бутил-*м*-нитроанилин, 80—95°/0,1—0,2 *мм*, 10%, N-*трет*-бутил-N-нитрозо-*м*-нитроанилин, 112°; N-*трет*-бутил-*п*-аминобензойная к-та, т. пл. 152°, N-*трет*-бутил-N-нитрозо-*п*-аминобензойная к-та, т. пл. 192°. И. Дорман

22363 П. Получение бензолсульфогидразида. Мёбиус, Кроне (Verfahren zur Herstellung von Benzolsulfohydrazid. Möbius Ernst, Krone Wigand). Пат. ГДР 12894, 9.03.57

Бензолсульфогидразид (I) получают действием $C_6H_5SO_2Cl$ (II) на $N_2H_4 \cdot H_2O$. II применяют в виде эмульсии. Реагенты можно сначала смешивать в нейтр. или кислой среде, охлаждать смесь до 0° и вызывать р-цию добавлением щел. в-ва. 42 *кг* гидразинсульфата смешивают с водой до образования кашицы, к смеси добавляют 26 *кг* Na-ацетата и затем прибавляют при перемешивании водн. эмульсию II, взятого в кол-ве, эквивалентном $^1/_2$ примененного гидразинсульфата. Смесь охлаждают до 0° и добавляют 10—30%-ный избыток NH_4OH до pH > 7, т-ру постепенно поднимают до 35°. Выпавший I отфильтровывают, промывают и высушивают. Выход I ~11 *кг* (90—100%), т. пл. ~106° (разл.). I применяют как порообразователь при произ-ве пористых резин и пластич. масс. В. К.

22364 П. Каталитическое восстановление нитробензола аммиаком. Хьюбер, Керст (Catalytic reduction of nitrobenzene by ammonia. Huber Melvin L., Kirst William E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2739985, 27.03.56

Смесь паров нитробензола (I) и аммиака (II) в соотношении 5—200 молей II на 1 моль I (предпочтительно 5—10: 1) пропускают над активированным водородом катализатором (К) при 250—400° со скоростью, обеспечивающей время контакта от 0,1 до 6 сек. Процесс идет при атмосферном давлении, жидкий I вводят в смесительную камеру в кол-ве от 0,1 до 0,25 объема жидкого I на единицу объема К в час. Избыток II обеспечивает почти полное использование I. 40 *см*³ хромита никеля активируют H_2 при скорости последнего 16 *л/час*. После активации К его нагревают до 300° и пропускают II со скоростью 1,47 моля в час и I со скоростью 0,08 моля в час. После прохода через К пары направляют в холодильник, конденсат, содержащий анилин, воду и бензол, экстрагируют и перегоняют. Сырой продукт содержит 99,1% анилина и только 0,03% непрореагировавшего I. Аналогично применяя разные К, были получены следующие результаты (даны К, кол-во молей II на моль I, т-ра, время контакта в сек., выход анилина в %): никель на глиноземе, 29, 250, 1,9, 73; молибдат никеля, 14,2, 350, 1,7, 84; хромит никеля-железа, 37,5, 300, 1,9, 83; хромит никеля-кадмия, 31,5, 350, 1,9, 78; хромит меди-бария, 13,5, 350, 4,1, 97; хромит меди-цинка, 13,5, 350, 4,1, 96; хромит меди-магния, 13, 350, 4,1, 88; окись меди и цинка 15, 350, 4,1, 90: молибдат меди, 15, 372, 1,8, 94; молибдат кобальта, 32, 400, 1,8, 96. И. Дорман

22365 П. Способ получения аралкилнитрилов. Денгель (Method of producing aralkyl cyanides. Dengel Ferdinand) [Knoli A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. США 2734908 14.02.56

Усовершенствование способа получения аралкилнитрилов действием щел. цианида на аралкилгалогениды состоит в том что р-цию проводят в присутствии NaJ, KJ, NaBr или KBr в среде инертного органич. р-рителя, в котором щел. цианид растворим хотя бы на 0,1—1%. Йодиды применяют в кол-ве 0,5—5%, а бромиды — в кол-ве ⩾10% от веса аралкилгалогенида. В качестве р-рителя особенно пригоден ацетон, но применимы и другие кетоны, в частности $CH_3COC_2H_5$, $C_2H_5COC_2H_5$, циклогексанон. По сравнению с известными методами этот способ дает более высокие выходы нитрилов за счет сведения к минимуму побочных р-ций. Он особенно применим к аралкилгалогенидам с непрочно связанным галоидом, как, напр., бензил-,

анизил-, пиперонил- и вератрилхлориды. 39 *г* NaCN и 2,5 *г* NaJ вводят в р-р 50 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в 250 *мл* ацетона, кипятят смесь с обратным холодильником на водяной бане 24 часа, фильтруют, фильтрат выпаривают досуха, маслянистый остаток растворяют в эфире, эфир. р-р промывают водой, после сушки отгоняют эфир и получают в остатке желтый маслянистый $C_6H_5CH_2CN$, который при омылении водноспиртовым р-ром NaOH дает 50,6 *г* $C_6H_5CH_2COOH$ (т. пл. 75—76°). Выход нитрила составляет $\sim$ 94%. Аналогично получены анизилнитрил, т. кип. 147—150°/12 *мм*, выход 94%, вератрилнитрил, т. кип. 140°/1 *мм*, выход 95%, пиперонилонитрил, выход 96%, 3-фтор-4-метоксифенилацетонитрил, т. пл. 45—46°, выход 82%, фенантрен-9-ацетонитрил, выход 92% и 2-метилнафтил-1-ацетонитрил, т. пл. 77°, выход 95,4%.

Я. Кантор

22366 П. **Получение *n*-аминофенилэтилового эфира.** Хак, Донат (Verfahren zur Herstellung von p-Aminophenyläthyläther. Haack Erich, Donat Joachim) [Joachim Donat, VEB Chemische Fabrik von Heyden]. Пат. ГДР 10991, 9.12.55

n-Фенитидин (I) получают восстановлением *n*-нитрофенетола Fe и разб. минер. к-той в присутствии высших спиртов, не смешивающихся с водой, которые служат в качестве экстрагента для I. Это упрощает процесс и улучшает выход I. 30 вес. ч. чугунных опилок и 60 объемн. ч. бутанола (II) нагревают при перемешивании в железном котле до 60°, затем прибавляют 85 объемн. ч. воды и 8,5 объемн. ч. 34%-ной HCl и при 60—70° в течение 1 часа прибавляют 50 вес. ч. *n*-нитрофенетола. Смесь перемешивают еще 7 час. при 60—70°, вносят 7 вес. ч. соды или соответствующее кол-во р-ра NaOH, отделяют окись Fe и промывают ее сначала II, а затем водой. После отделения водн. слоя, часть которого может быть использована повторно, отгоняют II, а затем I, т. кип. 127—129°/14 *мм*. Выход 63,5%. Вместо II можно применять амиловый спирт.

Б. Фабричный

22367 П. **Усовершенствование способа получения хлорфенилцианоакриловых кислот и их производных.** Лиджетт, Вулф (Perfectionnements aux acides chlorophényl-cyano-acryliques et leurs dérivés et à leur procédé de préparation. Ligett Waldo R., Wolf Calvin N.) [Ethyl Corp.]. Франц. пат. 1080769, 13.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1221 (франц.)]

Хлорбензальдегид конденсируют с солями или эфирами циануксусной или циантиолуксусной к-т. Полученные продукты вводят, если нужно, во взаимодействие с соединением, содержащим группу, способную к образованию сложного эфира, либо группу или атом, способные к образованию соли. Р-ция проводится при повышенной т-ре в водн. среде, как правило, с перемешиванием.

Л. Беленький

22368 П. **Получение тетрафенилборатов.** Прен, Франк (Verfahren zur Herstellung von tetraphenyloboraten des Natrium, Magnesium, Strontium, Calcium und Barium aus Tetraphenyloborkalium bzw. Tetraphenyloborrubidium oder Tetraphenyloborammonium. Prehn Axel, Frank Harald). Пат. ГДР 12575, 25.01.57

Тетрафенилбораты Na, Mg, Sr, Ca или Ba получают обменным разложением $[(C_6H_5)_4B]K$ (I) или $[(C_6H_5)_4B]Rb$ с соответствующими перхлоратами в среде безводн. ацетона (II). 10,8 *г* I растворяют в 240 *мл* II и смешивают с р-ром 3,6 *г* $NaClO_4$ в 30 *мл* II. Через некоторое время отделяют $KClO_4$, от фильтрата отгоняют II. Осадок промывают CH_3OH или (лучше) C_2H_5OH. Нерастворимый I отфильтровывают, фильтрат упаривают. Остаток, состоящий из неочищ. $[(C_6H_5)_4B]Na$ (III), растирают с $CHCl_3$ и отсасывают. Остающийся чистый III сушат при 70°. Выход 70—90%. Вместо $CHCl_3$ можно применять CCl_4 или другие р-рители, не растворяющие III, но удаляющие продукты разложения тетрафенилбора, напр. дифенил. III применяется в аналитич. химии как реактив для определения калия.

Б. Фабричный

22369 П. **Получение смесей с высоким содержанием нафтохинона частичным окислением нафталина.** Диксон, Трайбит, Фьюгейт (Partial oxidation of naphthalene to produce mixtures containing a high proportion of naphthoquinone. Dixon James Kenneth, Tribit Samuel W., Fugate Wesley O.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2765323, 2.10.56

Смесь паров нафталина с воздухом, содержащую 0,5—2 мол.% нафталина, пропускают при 250—425° через псевдоожиженный слой катализатора (К), состоящего из V_2O_5, силикагеля, соли щел. металла в качестве стабилизатора и промотора — окисла металла III и IV группы, причем т-ру и время контактирования (8—50 сек.) подбирают так, чтобы в выходящих газах находилось по крайней мере 20% подаваемого нафталина. Для получения К 13,8 *кг* 17%-ной H_2SO_4 быстро при помешивании добавляют к р-ру 14,3 *кг* (*d* 1,27) силиката калия в 39 *кг* H_2O, доводят pH до 8,0 добавлением конц. NH_4OH, прибавляют 3,88 *кг* NH_4VO_3 в р-ре, содержащем 12 *кг* H_2O и 350 *см*³ NH_4OH, затем добавляют 342 *г* $KAl(SO_4)_2$ и 2,1 *л* горячей H_2O (или 135 *г* $Zr(NO_3)_4$ в 1,5 *л* H_2O). После этого массу концентрируют выпариванием до половины объема, образовавшийся гель сушат при 100°, прокаливают при 450° и мелко растирают. Аналогично получают Al_2O_3-V_2O_5-K по другой рецептуре: 953 вес. ч. р-ра силиката калия (*d* 1,27), 2600 вес. ч. H_2O, 57 вес. ч. NH_4VO_3, 920 вес. ч. 17%-ной H_2SO_4, pH 6,0 или 8,0, р-р 9 вес. ч. $Zr(NO_3)_4$ в 100 вес. ч. H_2O или р-р 13,5 вес. ч. $Th(NO_3)_4$ в H_2O. В ряде опытов с Al_2O_3-V_2O_5-K были получены следующие результаты (перечислены катализатор, конц-ия паров нафталина в мол.%, т-ра в °C, время контактирования в сек., выход в *кг* нафтохинона и фталевого ангидрида на 45,36 *кг* нафталина): V_2O_5-Al_2O_3 (K_1), 1,1, 300, 8, 10,5—11,8, 20,4—25; K_1 1,1, 290, 11, 9,1—11,3, 22,7—27,2; K_1, 2,0, 305, 11, 9,1—11,3, 22,7—27,2; K_1, 1,3, 315, 8, 9,1—10,5, 25—27,2; K_1, 1,7, 310, 11, 9,1—10, 25—29,5; K_1, 1,6, 305, 13, 8,6—10, 5, 20,4—25, ZrO_2 — V_2O_5 (при pH 6) (K_2), 1,0, 330, 8, 11,3—15,9, 18,2—27,2; K_2, 1,0, 320, 12, 11,3—15, 20,4—27,2; K_2, 2,0, 330, 12, 11,3—15, 20,4—27,2; ZrO_2 — V_2O_5 (при pH 8) (K_3), 1,0, 300, 8, 9,1—11,8, 20,4—22,7; K_3, 1,0, 290, 11, 9,1—11,3, 22,7—27,2; ThO_2 — V_2O_5 (при pH 8), 1,0, 310, 8, 10,5—11,3, 22,7—27,2; ThO_2—V_2O_5 (при pH 6) 1,0, 330, 8, 11,3—15,4, 20,4—27,2.

И. Дорман

22370 П. **Получение 1,4-динитроантрахинон-2-карбоновой кислоты.** Эбель, Рупп (Verfahren zur Herstellung von 1,4-Dinitroanthrachinon-2-carbonsäure. Ebel Friedrich, Rupp Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 961806, 11.04.57

C-метилантрахинон-1(N)-2-изоксазол (I) или полученное из него обработкой HNO_2 или HNO_3 при т-ре $\sim$40° 1,4-нитрозогидроксиламино-, динитрозо- или динитропроизводное 2-ацетилантрахинона окисляют при т-ре > 50° (100—120°) по крайней мере 45%-ной HNO_3, содержащей окислы N. 100 ч. водн. пасты, содержащей 26,3 ч. I, вносят при перемешивании в 2000 ч. 50%-ной желтой HNO_3. Смесь постепенно нагревают до 110°, пока не прекратится выделение окислов N, затем перемешивают при 110° (до полного растворения пробы в разб. щелочи), охлаждают, отсасывают, промывают 40%-ной HNO_3 и водой. Высушивают и получают 27,4 ч. 1,4-динитроантрахинон-2-карбоновой к-ты (II), т. пл. 265°. 100 ч. 1-(или 4-) гидроксиламино-2-ацетилантрахинона (получен обработкой 108 ч. I в 200 ч. 50%-ной

H_2SO_4, 32 ч. $NaNO_2$ при 50°) нагревают на водяной бане с 1500 ч. 65%-ной HNO_3 до полного растворения пробы в разб. NaOH. Дальнейшей переработкой получают **II**, выход 25 ч. II дает характерную Na-соль, имеющую 2 молекулы кристаллизационной H_2O, которая теряется при 150°. II является полупродуктом для красителей. Б. Фабричный

22371 П. **Получение азотсодержащих производных 2-ацетилантрахинона.** Эбель, Рупп (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Derivaten des 2-Acetylanthrachinons. Ebel Friedrich, Rupp Walter) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 961805, 11.04.57

С-метилантрахинон-1(N)-2-изоксазол (I) или полученный из него обработкой HNO_2 1-(или 4-)-нитрозо-4-(или 1-)-гидроксиламино-2-ацетилантрахинон обрабатывают при ~40° примерно рассчитанным кол-вом HNO_3, желательно с небольшой примесью окислов N. Конц-ия HNO_3 в реакционной массе должна быть ⩽ 20%. В перемешиваемую суспензию 93 ч. тонкоизмельченного I в 2000 ч. 40%-ной H_2SO_4 при 20—25° вводят 40 ч. желтой 60%-ной HNO_3, смесь перемешивают 18 час. при 35°, пока масса не станет светло-желтой. Продукт отсасывают, промывают до нейтр. р-ции и сушат. Получают 95 ч. 1,4-динитрозо-2-ацетилантрахинона, т. пл. 256° (из диметилформамида). 112 ч. 1-(или 4-)-нитрозо-4(или 1-)-гидроксиламино-2-ацетилантрахинона (получен обработкой 108 ч. I в 200 ч. 50%-ной H_2SO_4, 32 ч. $NaNO_2$ при 5°) растворяют в 784 ч. лед. CH_3COOH, при перемешивании и 10° постепенно прибавляют смесь 24 ч. конц. HNO_3 и 88 ч. лед. CH_3COOH. Перемешивание при ~10° продолжают до прекращения выделения нитрозных газов, продукт обрабатывают, как указано выше. Получают 100 ч. 1,4-динитрозо-2-ацетилантрахинона. Б. Фабричный

22372 П. **Получение производных фурфурола.** Профт, Вольняк (Verfahren zur Herstellung von Furfurolabkömmlingen. Profft Elmar, Wolniak Otto). Пат. ГДР 13163, 25.04.57

Фурфуральдиалкилкетоны или фурфуральалкилфенилкетоны нагревают с тиофенолом, его гомологами или продуктами замещения в присутствии кислых или щел. катализаторов [пиперидинацетат (I), гидроокись триметилбензиламмония]. 1,24 *кг* тио-*п*-крезола (II) смешивают с 1,5 *кг* фурфуральацетона и нагревают до 45°, к смеси прибавляют 35 *мл* 40%-ного р-ра I в CH_3OH, т-ра быстро повышается до 80°. Смесь нагревают 4 часа при 95—100° и перегоняют. Получают 1,8 *кг* фракции с т. кип. 165—177°/18 *мм* и 820 *г* предгона, т. кип. 115—153°/18 *мм*. Дополнительное кол-во 4-(фурил-2)-3-тио-*п*-крезилбутанона можно выделить из предгона, но лучше использовать его повторно, т. к. он состоит в основном из II. К р-ру 256 *г* *п*-пропоксифенил-(фурил-2)-кетона и 124 *г* II в 1 *л* спирта прибавляют 17 *мл* 44%-ного р-ра I в CH_3OH, т-ра повышается на 10°. Вскоре выпадает 352 *г* 2-(фурил-2)-1-тио-*п*-крезил-1-*н*-пропоксибензоилэтана, т. пл. 77°. Продукты могут быть использованы для регенерации резины, мастикации резины и для получения средств борьбы с вредителями. В. Красева

22373 П. **Карбоксилирование тиофена, его гомологов и производных.** Кюнханс, Рейнхардт, Тёйбель (Verfahren zur Carboxylierung von Thiophen und Abkömmlingen mit Harnstoffchlorid und Oxalylchlorid. Kühnhanss Gerhard, Reinhardt Herbert, Teubel Johannes) [VEB Hydrierwerk Zeitz]. Пат. ГДР 13495, 15.07.57

Тиофен (I), его гомологи или производные карбоксилируют действием хлормочевины (II) в отсутствие катализаторов (в присутствии р-рителей или без них) при т-ре от —10° до 50° или действием оксалилхлорида (III) при т-ре от 20 до т-ры кипения смеси и обычном или повышенном давлении. К 84 *г* I при 20° прибавляют 79,5 *г* II, происходит выделение HCl. Через ~ 20 час. смесь затвердевает. Избыточную II и продукты конденсации II разлагают льдом и отгоняют с паром 25 *г* I, оставшийся р-р фильтруют горячим. При охлаждении выпадает амид 2-тиофенкарбоновой к-ты (IV — к-та), т. пл. 179°, выход 65%, омылением которого 4 н. NaOH получают IV, т. пл. 129°. При добавлении 2-кратного кол-ва II в тех же условиях выход амида IV 76,5%. Из 59,3 *г* 2-хлортиофена и 48 *г* II (48 час., 20°, кол-во не вошедшего в р-цию 2-хлортиофена 43 *г*) получают амид 5-хлор-2-тиофенкарбоновой к-ты, выход 10%, т. пл. 166—168°. Омылением амида 4 н. NaOH получают 5-хлортиофенкарбоновую к-ту, т. пл. 147°. 42 *г* I и 63,5 *г* III кипятят 60 час. Перегонкой выделяют фракцию, т. кип. 115—120°/21 *мм*, омылением которой получают IV, выход 36,5%. 49 *г* технич. метилтиофена (смесь изомеров) кипятят 4 часа с 63,5 *г* III, перегонкой выделяют хлорангидрид метилтиофенкарбоновой к-ты, т. кип. 122—135°/20 *мм*, выход 60%. Р-цией этого хлорангидрида с р-ром NH_3 в эфире получают соответствующий амид, т. пл. 109—112°; к-та, полученная из хлорангидрида, имеет т. пл. 90—95°. Б. Фабричный

22374 П. **Галоидирование пиридинов.** Бавли, Харфенист (Halogenation of pyridines. Bavley Abraham, Harfenist Morton) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. США 2742479, 17.04.56

Диоксипиридины общей ф-лы N=C(OH)CH=C(R)-CH=COH (I) (R—H, алкил, арил, галоид, карбоксил) нагревают с $POCl_3$ или $POBr_3$ при молярном соотношении 1 : 3 и т-ре от 80° до т-ры кипения смеси, с одновременным удалением из реактора HX (X — галоид). Р-цию проводят в автоклаве при 180—230° (лучше 200°) и давл. 7—10,5 *ати* в течение 2—5 час. 488 *г* I (R = COOH) смешивают с 1500 *г* $POCl_3$ и кипятят в течение 4,5 час. при 90—108°. Смесь переносят в автоклав и выдерживают при 220° 2,75 час. (давление вначале поднимается до 7 *ати*, а через 10 мин. падает до 5,25 *ати*, через час опускается ниже 3,4 *ати*). Автоклав охлаждают до 22° и смесь выливают в 4 *л* теплой H_2O, происходит энергичная р-ция гидролиза, после охлаждения смеси до 10° отделяют выпавшие коричневые кристаллы 2,6-дихлорпиридин-4-карбоновой к-ты (II). Общий выход II 81%, т. пл. 205—206,4°. Полученные соединения могут применяться как полупродукты для органич. синтеза, в частности II — для получения изоникотиновой к-ты. И. Дорман

22375 П. **Получение тетразолов.** Виберг, Мишо (Verfahren zur Herstellung von Tetrazolen. Wiberg Egon, Michaud Horst). Пат. ФРГ 962798, 25.04.57

Нитрилы, амиды тиокислот или тиолактамы в присутствии р-рителя (тетрагидрофуран) при нагревании с азидом Al и обработке к-той образуют соответствующие тетразолы. Вместо азида Al можно применять смесь $AlCl_3$ и NaN_3. 1,33 *г* $AlCl_3$ растворяют в 20 *мл* сухого тетрагидрофурана, к р-ру прибавляют 1,03 *г* бензонитрила и затем 2,9 *г* измельченного NaN_3. Перемешиваемую смесь кипятят 24 часа в отсутствие влаги, затем разлагают равным объемом разб. HCl. Смесь длительное время экстрагируют эфиром (в перфораторе), эфир отгоняют, остаток кристаллизуют из спирта. Получают 1,46 *г* 5-фенилтетразола, выход ~100%. Аналогично из 6,6 *г* $AlCl_3$, 11,7 *г* NaN_3 и 3,75 *г* тиоацетамида получают 5-метилтетразол, выход 63,6%; из 20,6 *г* $AlCl_3$, 11 *г* NaN_3 и 20 *г* тиокапролактама (продукт р-ции экстрагируют $CHCl_3$) после перегонки получают пентаметилентетразол, т. кип. 150°/1,5—2 *мм*, выход 65,6%. В. Красева

22376 П. **Получение 5-амино-1,2,4-тиодиазолов.** Гёрделер, Ворш (Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1,2,4-thiodiazolen. Goerdeler Joachim, Worsch Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955684, 10.01.57

В отличие от способа, предложенного в пат. ФРГ 842346, к р-ру соли амидина и щелочи в CH_3OH прибавляют роданид или же в метанольный р-р соли амидина и роданида вводят щелочь и галоид. К перемешиваемому р-ру 11 *г* хлоргидрата пропионамидина в 50 *мл* CH_3OH, охлажденному смесью льда с NaCl в течение 10 мин. одновременно прибавляют р-р 0,2 моля $NaOCH_3$ в 50 *мл* CH_3OH и р-р 16 *г* Br_2 в CH_3OH. К бесцветному р-ру при охлаждении прибавляют р-р 10 *г* KSCN в 50 *мл* CH_3OH, перемешивают еще 0,5 часа и затем оставляют на 1—2 часа в ледяной воде. Смесь подкисляют лед. CH_3COOH, окислители удаляют прибавлением конц. р-ра Na_2S в CH_3OH, фильтруют и упаривают досуха в вакууме; остаток растирают и промывают 25 *мл* воды, затем кристаллизуют из C_6H_6, выход 5-амино-3-этил-1,2,4-тиодиазола 8 *г* (64%), т. пл. 116—117°. К перемешиваемому охлажденному р-ру 12 *г* хлоргидрата бензамидина и 8 *г* безводн. NaSCN в 60 *мл* CH_3OH прибавляют 0,5 часа по каплям 32,5 *мл* 4,66 н. $NaOCH_3$ и 12 *г* Br_2 в 30 *мл* CH_3OH при т-ре от −5 до −10°. Смесь нейтрализуют конц. HCl, выдерживают 1 час при т-ре ~20° и затем разбавляют водой до объема 400 *мл*. Осадок отсасывают, промывают и высушивают. Получают 8 *г* неочищ. 3-фенил-5-амино-1,2,4-тиодиазола, т. пл. 153°. Продукт кристаллизуют из разб. спирта или C_6H_6, т. пл. 156°. В. Красева

22377 П. **Получение замещенных меркапто-1,3,4-тиадиазолов.** Янг (Process for preparing substituted mercapto-1,3,4-thiadiazoles. Young Richard William) [American Cyanamid Co.]. Пат. США, 2744908, 8.05.56

Соединения общей ф-лы RC=NN=C(SR′)S (I), где R — H, алкил, арил или гетероцикл (CH_3, C_2H_5, C_6H_5, тиазолил, пиридил, фурил, *n*-$NO_2C_6H_4$, *n*-ClC_6H_4, *n*-$C_2H_5OC_6H_4$), R′ — алкил или аралкил [CH_3, C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3CH_2$], образуются при р-ции соединений RC(O)NHNHC(S)SR′ (II), где R и R′ те же, что и выше, с сильными органич. или неорганич. к-тами при т-ре 20—100°. В качестве циклизующих агентов применяют к-ты с pH ⩽ 3,5 (напр., H_2SO_4, полифосфорная к-та, моногидрат толуолсульфокислоты, F_3CCOOH и HCOOH). Для проведения р-ции можно либо действовать сильными к-тами на заранее полученное II, либо превратить $NH_2NHC(S)SR'$ в соответствующие II [при р-ции с $(CH_3CO)_2O$ или $(C_3H_7CO)_2O$], а последние без выделения обработать сильной к-той. При использовании HCOOH отпадает стадия ацилирования, так как сама HCOOH является превосходным формилирующим агентом, а образующееся формилпроизводное немедленно циклизуется в тиадиазол. 1 *г* II (R — C_6H_5, R′ — CH_3) (III) растворяют в 10 *мл* конц. H_2SO_4, причем т-ра поднимается до 40°, через 3 мин. р-р выливают на лед, получают I (R — C_6H_5, R′ — CH_3), выход 85%, т. пл. 55—56°. 9,3 *г* III нагревают 15 час. при 85° с полифосфорной к-той, обрабатывают водой, кристаллизуют из петр. эфира, получают I (R — C_6H_5, R′ — CH_3). Р-р 1 *г* III в 25 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа с 0,1 *г* моногидрата толуолсульфокислоты, оставляют на 12 час., промывают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и водой, выпаривают, получают 0,68 *г* I (R — C_6H_5, R′ — CH_3). III кипятят 3 мин. с избытком F_3CCOOH, выливают на лед, получают I (R — C_6H_5, R′ — CH_3). 2 *г* II (R — C_6H_5, R′ — $C_6H_5CH_2$) растворяют в 20 *мл* конц. H_2SO_4, через 3 мин. выливают на 125 *г* льда, получают I (R — C_6H_5, R′ — $C_6H_5CH_2$), выход 67%, т. пл. 107—109° (из сп.) Аналогично из 20 *г* II (R — CH_3, R′ — $C_6H_5CH_2$) (IV) и 200 *мл* конц. H_2SO_4 получают 5,7 *г* I (R — CH_3, R′ — $C_6H_5CH_2$), т. пл. 62—63° (из абс. сп.); если 12,8 *г* IV растворяют в 65 *мл* конц. H_2SO_4 и выливают в воду, получают то же соединение с выходом 59%, т. пл. 62,5—64° (из водн. сп.). Р-р 10 *г* $NH_2NHC(S)SCH_2C_6H_5$ (V) в 100 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают несколько минут, осторожно охлаждают, избегая кристаллизации IV, прибавляют по каплям 50 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре не выше 45° (охлаждение), выливают на лед, получают I (R — CH_3, R′ — $C_6H_5CH_2$). 10 *г* V растворяют при 20° в 79,5 *г* 98%-ной HCOOH, нагревают до 45°, прибавляют 5,15 *г* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 10 мин. при 70°, выливают на лед, получают I (R — H, R′ — $C_6H_5CH_2$), выход 83%, т. пл. 58,5—60° (из 50%-ного сп.). Последний эксперимент можно проводить без $(CH_3CO)_2O$, выход неочищ. I (R — H, R′ — $C_6H_5CH_2$) 92% (т. пл. 56—58°) и 79% после перекристаллизации из 5%-ного водн. спирта. I могут быть использованы в качестве средства борьбы с личинками и как промежуточные в-ва в синтезе сульфамидных производных (для этого 2-аралкилмеркаптотиадиазол действием Cl_2 может быть превращен в соответствующий сульфохлорид, а последний обработан NH_3). Г. Швехгеймер

См. также: Полиэтилен, применение 22400. Ароматич. эфиры акриловых к-т, синтез, применение 22559. Циклооктатетраен 21376. Дициклопентадиен, синтез, св-ва 21379. Этилендиаминтетрауксусная к-та, применение 22405, 22502. Изоцианаты, получение 22443. Кремнийорганич. соединения 21525—21531. Непредельные элементоорганич. соединения, обзор 21524. Нафтиламин, сульфирование 21724. Алкилфенилкетоны, гидрирование 21392. Галоидфенилцианакриловые к-ты, применение 22562. Производные кумарина, применение 22463. Производные 8-оксихинолина, синтез, применение 22470; замещ. 2-иминоплазомидоны, синтез 22464. Меламин, обзор 21506. Гексаметилентетрамин, обзор 21507

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

22378. **Обзор по вопросам о производстве красителей в Японии.** Ямагути（染料業界の展望．山口四郎），有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси. J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, 15, № 6, 207—209 (японск.)

22379. **Фторпроизводные анилина в качестве диазосоставляющих для сочетания с нафтолом AS. Инукаи, Хосокава**（ナフトールベース用フッ素置換アニリン誘導體について．犬飼鑑，細川研三），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 592—594 (японск.)

Получены следующие фторпроизводные: *о*-фторанилин (I), *м*-фторанилин, *п*-фторанилин, 3-(трифторметил)-6-нитроанилин, 3-(трифторметил)-2-нитроанилин, 3-(трифторметил)-4-нитроанилин, *о*-(трифторметил)-анилин, *м*-(трифторметил)-анилин (II) и *п*-(трифторметил)-анилин. Полученные из вышеуказанных аминов красители окрашивают в цвета от оранжевого до красного. Наилучшими красящими свойствами, устойчивостью к нагреванию, стирке и трению обладают красители, полученные из I и II. Приведенные спектры абсорбции полученных красителей обсуждены в отношении положения радикала в бензольном ядре. Л. Герман

22380. **Исследования строения некоторых сернистых красителей и их синтезы. II. Гидроновый синий G.** Оно（特殊硫化染料の構造並に合成に關する研究．第2報．Hydron Blue G に就いて．小野信次郎），有機合成化

學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 6, 264—268 (японск.)

22381. **Синие и черные сернистые красители для винилона, содержащего карбоксильные группы. К у р о к и, Т а к а о к а, О т а, К о н и с и** (カルボキシル基を有するビニロン用青色および黒色系硫化染料について,黒木宣彥, 高岡昭,太田榮一,小西謙三),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 864—867 (японск.)

22382. **Сернистые красители для винилона из N-арилморфолина. К у р о к и, К а т а я м а, Н и с и н о, К о н и с и** (N-アリルモルホリン系硫化染料によるビニロンの染色.黒木宣彥,片山明,西野潤,小西謙三),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 11, 863—864 (японск.)

22383. **Исследование индигоидных красителей. Часть XVII. Тиоиндигоидные красители — производные дисульфокислоты дифенилового эфира. Часть XVIII. Тиоиндигоидные красители — производные флуорен-2-сульфокислоты. Д а т т а, М а н д а л** (Studies in indigoid dyes. Part XVII. Thioindigoid dyes derived from diphenyl ether disulphonic acid. Part XVIII. Thioindigoid dyes derived from fluorene-2-sulphonic acid. D u t t a P a r e s h C h a n d r a, M a n d a l D a s r a t h), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 54—56; № 6, 410—414 (англ.)

XVII. 4,5 : 4′,5′-*бис*-(3″-окси-1″-тиофен)-дифениловый эфир (I) получают из 4,4′-дисульфокислоты дифенилового эфира (II, дифениловый эфир — III) превращением последней по схеме: II → дисульфохлорид → → димеркаптан → дитиогликолевая к-та → I. Конденсацией I с различными *о*-дикетонами получены соответствующие *бис*-тиоиндигоидные красители общей ф-лы (IV) и изучены их колористич. свойства. Полученные красители показывают лишь слабое углубление цвета, сравнительно с аналогичными монотиоиндигоидными красителями, так как эфирный —O— мостик прерывает конъюгацию составных частей *бис*-тиоиндигоидного красителя, оказывая влияние на окраску лишь в качестве слабой хромофорной группы. Смесь 35 *г* К-соли II и 50 *г* PCl_5 нагревают 2 часа при 100°, выливают на лед и после 16 час. стояния выделяют 4,4′-дисульфохлорид III, т. пл. 131° (из $CHCl_3$). Этот сульфохлорид восстанавливают Sn и HCl (к-той) в течение 12 час., отфильтровывают, промывают конц. HCl и затем водой, извлекают C_6H_6, сушат, фильтруют и отгонкой р-рителя выделяют 15 *г* 4,4′-димеркаптана III, т. пл. 103—104° (из сп.). К р-ру 4,8 *г* 4,4′-димеркаптана III в водн. NaOH прибавляют предварительно нейтрализованный NaOH водн. р-р 4 *г* $ClCH_2COOH$, нагревают 1 час при 100°, после фильтрования подкисляют HCl (к-той) и выделяют 6,2 *г* 4,4′-дитиогликолевой к-ты III, т. пл. 164°. I получают из 4,4′-дитиогликолевой к-ты III по способу, аналогичному с получением 4,5 : 4′,5′-дифенил-*бис*-(3″-окси-1″-тиофен)-метана из 4,4′-дитиодифенилгликолевой к-ты III (см. РЖХим, 1957, 45736), и без выделения применяют в форме уксуснокислого р-ра для конденсации с *о*-дикетонами. Кипячением 30 мин. смеси р-ров изатина и I в CH_3COOH с прибавлением 0,5 *мл* конц. HCl получают 4,5 : 4′,5′-*бис*-тиофено-(дифениловый эфир)-3,3-*бис*-индолиндиго, фиолетово-красные кристаллы, т. пл. > 300° (из $C_6H_5NO_2$), окрашивает хлопковые волокна из желтого гидросульфитного куба в розово-фиолетовый цвет. Аналогично получены следующие красители [указаны исходный *о*-дикетон, наименование красителя, характерный вид его и окраска им хлопковых волокон; т-ра плавления всех красителей > 300° (из $C_6H_5NO_2$)]: аценафтенхинон, 4,5 : 4′,5′-*бис*-тиофено-(дифениловый эфир)-2,2-*бис*-аценафтилениндиго, розовые иглы, розовый; фенантренхинон, 4,5 : 4′,5′-*бис*-тиофено-(дифениловый эфир)-9,9-*бис*-фенантрениндиго, темно-коричневые кристаллы, коричневый; ацеантрахинон, 4,5 : 4′,5′-*бис*-тиофено-(дифениловый эфир)-1,1-*бис*-ацеантрилениндиго, коричнево-фиолетовые кристаллы, медно-красный.

XVIII. Из флуорен-2-сульфокислоты (V) через соответствующие сульфохлорид, меркаптан и тиогликолевую к-ту синтезирован 4,5-флуорено-3-окси-1-тиофен (ф-ла VI), конденсацией которого с различными *о*-дикетонами синтезированы соответствующие тиоиндигоидные красители, в которых группировка =C—CO— (остаток дикетона) присоединена к кольцу *A*, и изучены их колористич. свойства. Полученные ранее тиоиндигоидные красители из дифенил-4-сульфокислоты (часть XIII см. РЖХим, 1957, 16874) дают на хлопковом волокне более темные и интенсивные оттенки; тиоиндигоидные красители из VI мало растворимы в щел. р-рах $Na_2S_2O_4$ и дают более светлые окраски. 16,6 *г* флуорена растворяют при 20° в 75 *мл* $CHCl_3$ и к полученному р-ру постепенно при хорошем перемешивании и охлаждении льдом приливают р-р 12 *г* $ClSO_3H$ в 30 *мл* $CHCl_3$. После стояния в течение 1 часа при 20° отфильтровывают, осадок кипятят с водой, горячий фильтруют, фильтрат нейтрализуют поташом до слабощел. р-ции, кипятят, фильтруют горячим и по охлаждении отделяют из фильтрата и перекристаллизовывают из воды К-соль **V**, выход 19 *г*. Из 50 *г* К-соли **V**, 50 *г* PCl_5 и 20 *мл* $POCl_3$ (1 час, 140°) получают 40 *г* флуорен-2-сульфохлорида, т. пл. 159° (из хлф.), восстановлением которого Sn и HCl (к-той) получают флуорентиол-2, выход 80—85%, т. пл. 127° (из сп.). К профильтрованному р-ру 10 *г* флуорентиола-2 в 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH прибавляют нейтрализованный NaOH р-р 5 *г* $ClCH_2COOH$ и нагревают 1 час при 100°, отделяют полученную Na-соль **VII** (**VII** — флуорен-2-тиогликолевая к-та), растворяют ее в большом объеме горячей воды и подкислением HCl (к-той) выделяют 9 *г* **VII**, т. пл. 143—144° (из разб. сп.). К суспензии 2 *г* **VII** в 20 *мл* петр. эфира прибавляют 2 *г* PCl_5 и 2 капли пиридина, кипятят 1 час до растворения, фильтруют и при охлаждении выделяют постепенно затвердевающую массу с т. пл. 85°. Ее растворяют в 20 *мл* петр. эфира, прибавляют 2 *г* $AlCl_3$ и кипятят 12 час., полученный комплекс после фильтрования разлагают смесью льда и конц. HCl, растворением полученного осадка в разб. NaOH при нагревании и осаждением HCl (к-той) получают **VI**, выход плохой. Смешивают уксуснокислые р-ры **VI** и изатина с прибавлением 5 капель конц. HCl, нагревают 30 мин. до окончания р-ции и горячим отфильтровывают 2-(4,5-флуоренотиофен)-3′-индолиндиго, фиолетовый, т. пл. > 300° (из $C_6H_5NO_2$); окрашивает хлопковые волокна из желтого куба в светло-розовый цвет. Аналогично получены следующие красители (указаны исходный *о*-дикетон, краситель, внешний вид и цвет выкраски на хлопковых волокнах; т-ры плавления красителей > 300°): *м*-бромизатин, 2-(4,5-флуоренотиофен)-3′-(6′-броминдол)-индиго, темно-фиолетовый, светло-фиолетовый; 5,7-динитроизатин, 2-(4,5-флуоренотиофен)-3′-(5′,7′-динитроиндол)-индиго, серовато-фиолетовые кристаллы, шоколадно-фиолетовый; аценафтенхинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-2′-аценафтилениндиго, медно-красные иглы, фиолетовый; 5-бромаценафтенхинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-2′-(5′- или 6′-бромаценафтилен)-индиго, фиолетовые иглы, фиолетовый; 5-нитроаценафтенхинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-2′-(5′- или 6′-нитро-

аценафтилен)-индиго, темный, светло-синий; 5,6-динитроаценафтенхинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-2′-(5′,6′-динитроаценафтилен)-индиго, темный, зеленый; фенантренхинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-1′-фенантрениндиго, темный, светло-фиолетовый; ацеантрахинон, 2-(4,5-флуоренотиофен)-1′-ацеантрилениндиго, коричневый, светло-коричневый. Нагреванием **VI** с р-ром соединения глиоксаля с $NaHSO_3$ в CH_3COOH с прибавлением 10 *мл* конц. HCl получают 2-(4,5-флуоренотиофен)-этилениндиго, фиолетовые кристаллы, т. пл. > 300° (из $C_6H_5NO_2$), окрашивает из коричневого куба хлопковые волокна в светлый синевато-фиолетовый цвет. Часть XVI см. РЖХим, 1957, 45736. В. У.

22384. **Образование пиразолового синего при электролизе переменным током. Мотои** (交流電解によるピラゾールブラウの生成. 元井操一郎), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1955, 9, № 7, 66—67 (японск.)

22385. **Фотоэлектроколориметрия растворов кислотных азокрасителей как объективный метод определения их концентрации. Козлов В. В., Солнцева Р. Р.**, Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 11, 220—237

Изучено фотоколориметрирование р-ров кислотных красителей (К) с помощью цветомера ЦЗ-А. Точность определений превышает точность колористич. оценки. Для синих и оранжевых К результаты анализа по цветомеру отличаются от хим. анализа на 0,2—0,5%, для красных до 1%, для желтых до 1,5%, в то время как допустимое стандартом отклонение колористич. оценки равно 5%. Применение светофильтров, пропускающих преимущественно лучи, поглощаемые испытываемым р-ром, увеличивает точность измерений. Поэтому работу с цветомером лучше проводить, имея спец. набор светофильтров со спектрофотометрич. характеристиками. Чувствительность измерений остается высокой только в оптимальных конц-иях колориметрируемых р-ров: для синих и зеленых до 0,01 *г/л*, для красных 0,01 *г/л* и для желтых 0,02 *г/л*. При определении конц-ии технич. К необходимо ориентироваться только на калибровочную кривую типового К. Примеси других К, составляющие более 10%, резко влияют на показания прибора. Определение конц-ии К смесевых марок на цветомере невозможно. В. У.

22386. **Некоторые наблюдения по выцветанию красителей под действием атмосферных влияний. Нидерхаузер** (Alcune osservazioni sulla degradazione delle tinture all'azione delle intemperie. Niederhauser J. P.), Tinctoria, 1956, 53, № 12, 515—522 (итал.)

Проведены сравнительные испытания по определению прочности 35 красителей к свету и светопогоде (СП). Выцветание красителей под действием СП проходит значительно быстрее, нежели под действием одного света; особенно это заметно в области синих красителей. Для установления прочности красителей к СП требуется длительная экспозиция их выкрасок в разных климатич. условиях. Л. Песин

22387 К. **Таблицы красителей. Т. 1. Изд. 2** (Colour index. Vol. 1. 2nd ed. Bradford (Yorks.), Soc. Dyers and Colourists; Lowell (Mass.), Amer. Assoc. Text. Chemists and Colorists, 1956, XIX, 1001—1809 pp., 35 L per set of 4 vols.) (англ.)

22388 П. **Способ получения не растворимых в воде моноазокрасителей. Хагеллох** (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Hagelloch Günter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953549, 6.12.56

Не растворимые в воде моноазокрасители получают сочетанием в кислой среде диазосоединений, содержащих по крайней мере 1 отрицательный заместитель, с фенилмочевинами, содержащими в мета-положении к мочевинному остатку алкокси- или оксиалкоксигруппу; составляющие не должны содержать карбоксильных, сульфо- или оксигрупп. Азосоставляющие для синтеза красителей получают превращением, лежащих в их основе, преимущественно замещенных *м*-аминофенольных эфиров в соответствующие моноарилмочевины, напр., обработкой KCNO аминосоединений. Красители окрашивают волокна простых и сложных эфиров целлюлозы, в особенности ацетилцеллюлозы (АЦ), и полиамидные волокна (ПА) в желтые до оранжево-коричневого цвета с очень хорошими прочностями к свету и мокрым обработкам. Р-р 3,65 ч. *м*-метоксифенилмочевины (I) (т. пл. 134,5°) в 100 ч. воды и 5 ч. HCl (к-ты) при охлаждении льдом до 10° сочетают с 3 ч. диазотированного *n*-нитроанилина (II), отфильтровывают и промывают водой краситель, окрашивающий АЦ в желтовато-оранжевый, ПА в оранжевый цвет. Описаны аналогичные красители (приведены состав красителя, т. пл. производного мочевины, цвета окрасок на АЦ и ПА): II → 2,5-диметоксифенилмочевина, 153°, красновато-оранжевый, желтовато-красный; 2-метил-4,5-дихлоранилин → I, красновато-желтый, сильно красноватый желтый; 2-хлор-4-нитроанилин (III) → *м*-этоксифенилмочевина, 112°, красновато-оранжевый, оранжево-коричневый; III → *м*-оксиэтоксифенилмочевина, 134°, оранжевый, оранжево-коричневый. В. Уфимцев

22389 П. **Дисазокрасители и их комплексы с тяжелыми металлами, способ их получения** (Colorants disazoïques et leurs composés complexes de métaux lourds, et procédé de préparation de ces colorants) [J. R. Geigy Soc. An.]. Франц. пат. 1113327, 28.03.56

Дисазокрасители (I) общей ф-лы A — N = N — B — — SO_2NH — C(R)(R′) — C(R″)(R‴) — NH — SO_2 — B′ — —N=N—A′ (A — остаток азосоставляющей, содержащей оксигруппу в соседнем положении к азогруппе; A′ — остаток азосоставляющей, содержащей енольную или фенольную оксигруппу в соседнем положении к азогруппе; B и B′ — остатки бензольного ряда, связанные с азогруппой в орто-положении к цепи, соединяющей каждое ядро; R, R′, R″, R‴ — H, алкил или часть органич. цикла), в частности, получают диазотированием соединения ф-лы: A — N = N — B — SO_2NH — C(R)(R′) = — C(R″)(R‴) —NH—SO_2—B′—NH_2 и его последующим сочетанием с азосоставляющей, сочетающейся в соседнее положение к оксигруппе, и обработкой полученного красителя непосредственно или на волокне металлоотдающими (Cr или Co) реагентами получают их металлич. комплексы, содержащие 1 атом металла на ⩾1 молекулу красителя. I и, в особенности, их металлич. комплексы, пригодны для крашения кератинсодержащих волокон из нейтр. или слабокислой ванны, а также для лаков. К р-ру 37 ч. этилен-*бис*-(2-аминобензолсульфамида) (II) в 400 ч. лед. CH_3COOH прибавляют 58 ч. конц. HCl и при 15—20° диазотируют конц. р-ром 14 ч. $NaNO_2$ размешивают 1 час, смешивают с р-ром 29,7 ч. β-нафтола (III) в 100 ч. лед. CH_3COOH и при размешивании прибавляют 56 ч. Na-ацетата. Полученный краситель III ← II → III суспендируют в 750 ч. этиленгликоля и прибавляют NaOH до слабощел. р-ции пробы разб. водой на мимоза-бумажку, смешивают с 32 ч. Cr-ацетата (=9,1 ч. Cr_2O_3) и при размешивании нагревают при 120—130° до окончания комплексообразования, выливают в р-р NaCl и отфильтровывают Cr-комплекс III ← II → III, окрашивающий шерстяные волокна (ШВ) и нитроцеллюлозные лаки в красно-коричневый цвет. Краситель III ← II → III нагревают при 130—140° с 250 ч. ацетамида и 30 ч. Co-ацетата (=7,1 ч. Co) до окончания комплексообразования и выливанием в р-р NaCl выделяют Co-комплекс

III ← II → III, окрашивающий ШВ в оливково-зеленый цвет. Аналогично бисдиазотируют 43,9 ч. этилен-*бис*-(2-амино-4-хлорбензолсульфамида) (IV) и сочетают с р-ром 47 ч. 2-нафтол-6-сульфокислоты (V) в 100 ч. лед. CH_3COOH и 56 ч. Na-ацетата, по окончании сочетания разбавляют водой и выделяют краситель V ← IV → V, который суспендируют в 750 ч. воды и NaOH до слабощел. р-ции, смешивают с 260 объемн. ч. р-ра NH_4-хромсалицилата (=9,2 ч. Cr_2O_3), кипятят 10 час. и высаливанием NaCl выделяют Cr-комплекс V ← IV → V, окрашивающий ШВ в красно-коричневый цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указан состав красителя и цвет окраски ШВ его Cr-комплексом): 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (VI) ← α-(2-аминобензолсульфамидо)-β-(2-амино-4-хлорбензолсульфамидо)-этан → VI, зеленовато-желтый; III ← *о*-фенилен-*бис*-(2-аминобензолсульфамид) → III, коричневый; 1-(3′-сульфамидофенил)-3-метилпиразолон-5 (VII) ← α-(2-амино-4-хлорбензолсульфамидо)-β-(2-ацетамидобензолсульфамидо)-этан (щел. гидролиз) → III, оранжево-коричневый. Приведены аналогичные красители (указаны состав красителя, комплексообразующий металл и цвет окраски металлич. комплексом): *п-трет*-амилфенол (VIII) ← II → → VIII, Cr, желтовато-коричневый; 3,4-диметилфенол (IX) ← II → IX, Cr, желтовато-коричневый; 5,8-дихлор-1-нафтол (X) ← II → X, Cr, фиолетово-коричневый; 1-карбометоксиамино-7-нафтол (XI) ← II → XI, Cr, фиолетово-коричневый; 1-(3′-хлорфенил)-3-метилпиразолон-5 (XII) ← ← II → XII, Cr, зеленовато-желтый; VII → IV → VII, Cr, зеленовато-желтый; III ← IV → III, Cr, красно-коричневый; III ← IV → III, Co, оливково-зеленый; III ← 1,2-*бис*-(2′-аминофенилсульфамидо)-циклогексан (XIII) → III, Cr, красно-коричневый; 1-(2′-толил-5′-метилсульфонил)-3-метилпиразолон-5 (XIV) ← XIII → XIV, Cr, зеленовато-желтый; 2-нафтол-6-сульфамид (XV) ← ← II → VI, Cr, оранжево-коричневый; III ← этилен-*бис*-(2-амино-5-нитробензолсульфамид) → III, Cr, коричневый; XV ← IV → XV, Cr, красно-коричневый. V ← II → III, Cr красно-коричневый, Указаны также другие аналогичные продукты, пригодные для получения этих красителей.

В. Уфимцев

22390 П. Смеси, содержащие кристаллический фиолетовый. Кларк, Драуц (Crystal violet composition. Clarke Wallace G., Drautz Walter G.). Пат. США 2752255, 26.06.56

Смеси красителей для гектографских чернил, содержащие кристаллич. фиолетовый (I), получают пропусканием водн. суспензии, содержащей ~40—80% твердых в-в, в том числе ⩾30% I, над обогреваемой (до 132—182°) подвижной поверхностью (напр., вращающейся воздушной барабанной сушилки) в течение 5—30 сек., после чего порошкообразный продукт, высушенный до содержания влаги <2%, удаляют в течение 5—30 сек. В частности, патентуется сушка суспензии, содержащей ~40—80% твердого материала, состоящего из ~35—45 ч. I, 40—45 ч. хризоидина и 15—20 ч. родулина синего. Приведены примеры сушки 5 аналогичных смесей. Полученные красители особенно пригодны для получения гектографских чернил с низкой вязкостью.

В. Уфимцев

22391 П. Обработка полихлорфталоцианина меди. Барнхарт (Theatment of polychloro copper phthalocyanine. Barnhart George) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2765319, 2.10.56

Улучшения колористич. свойств Cu-полихлорфталоцианина (I) достигают получением суспензии I в H_2SO_4 (98—99%-ной начальной конц-ии), содержащей кристаллы комплекса $Na_2SO_4 + H_2SO_4$, указанную суспензию размешивают при 15—35° в течение времени, достаточного для набухания I, после чего разбавлением суспензии водой и фильтрованием выделяют I. Размешивание 1 ч. I в 3—20 ч. 98—99%-ной H_2SO_4, содержащей 5—20 ч. Na_2SO_4 на 100 ч. H_2SO_4 (частично в кристаллич. форме), проводят в течение ⩾1 часа при 15—35° до превращения красителя в однородную зеленую массу (при наблюдении под микроскопом). Комплекс $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ получают растворением Na_2SO_4, $NaHSO_4$ или Na-бората при нагревании в H_2SO_4 и последующим охлаждением с выделением кристаллов комплекса. В смеситель загружают 200 ч. I и 200 ч. безводн. Na_2SO_4, при размешивании в течение 30 мин. прибавляют 650 ч. 98%-ной H_2SO_4, полученную густую массу размешивают 8—10 час., а затем суспендируют в 3000 ч. воды, отфильтровывают, отмывают от к-ты водой и сушат; полученный пигмент отличается яркостью и интенсивностью окраски. Приведены еще 3 аналогичных примера.

В. Уфимцев

22392 П. Способ получения галоидсодержащих кубовых красителей. Вильке, Грёйне, Шлихенмайер, Польман (Verfahren zur Herstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen. Wilke Karl, Greune Heinrich, Schlichenmaier Hans, Pohlmann Heinrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955085, 27.12.56

Галоидсодержащие кубовые красители (КК) получают обработкой водн. суспензии Bz2-фенилбензантронпиразолантрона (I) галоидом в момент выделения при низких т-рах в присутствии или в отсутствие катализаторов. КК окрашивают в яркие зеленовато-синие цвета с хорошими прочностями к свету, стирке, кипячению с содой и к хлору. В суспензию 10 ч. I в 120 ч. конц. HCl при 20° в течение 7 час. при размешивании приливают р-р 1 ч. $NaClO_3$ в 140 ч. воды и отфильтровывают КК, содержащий 6,29% Cl и окрашивающий хлопковые волокна из синего куба в яркий зелено-синий цвет, выход очень хороший, т. пл. 398—400°. Этот КК получают аналогично из 10 ч. I, 50 ч. конц. HCl и р-ра 1,33 ч. $KMnO_4$ в 120 ч. воды (8 час., 20°). Аналогичные красители получают (указаны исходные в-ва, условия р-ции, т-ра плавления красителя и процентное содержание галоида): а) из 10 ч. I, 250 ч. конц. HCl и р-ра 2,1 ч. $K_2Cr_2O_7$ в 80 ч. воды, 8 час., 20°, 413°, 4,94% Cl; б) 8 ч. I, 60 ч. воды, 25 ч. конц. HCl, 2,58 ч. KJ и 0,6 ч. $NaClO_3$ в 100 ч. воды, 5 час., 20°, —, —; в) 5 ч. I, 100 ч. конц. HCl и 1,2 ч. $NaClO_3$ в 50 ч. воды, 3 часа, 35° —, —; г) 5 ч. I, 50 ч. конц. HCl, 0,5 ч. $SnCl_2$ и 1,2 ч. $NaClO_3$ в 50 ч. воды, 4 часа, 20°, —, 9% Cl; д) 5 ч. I, 100 ч. 25%-ной H_2SO_4, 6,6 ч. 48%-ной HBr, 1 ч. $MnSO_4$ и 1,7 ч. $NaBrO_3$ в 100 ч. воды, 4 часа, 50° —, 10,6% Br; е) 5 ч. Bz2-фенилбензантрон-8-хлорпиразолантрона, 100 ч. конц. HCl и 1,2 ч. $NaClO_3$ в 50 ч. воды, 3 часа, 20°, —, —.

В. Уфимцев

22393 П. Растворимые в воде соли сульфохлоруксусных эфиров лейкосоединений кубовых красителей и способ их получения. Эккерт, Кюне (Water-soluble sulfochloro-acetic ester salts of leuco vat dyestuffs and process of preparing the same. Eckert Wilhelm, Kühne Rudolf) [Farbwerke Hoechts A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. США 2765309, 2.10.56

Соли сульфохлоруксусных эфиров лейкосоединений кубовых красителей общей ф-лы R[—O—CO—CH(Cl)—SO_3Na] (R — остаток индигоидного, тиоиндигоидного, дибензантронового, дибензпиренхинонового или бензантронаминоантрахинонового кубового красителя; $n \geqslant 2$) получают обработкой лейкосоединений кубовых красителей галоидангидридами сульфохлоруксусной к-ты в присутствии третичного основания и последующим превращением в устойчивую и растворимую в воде соль. Полученные соли устойчивы в обла-

сти pH $\leqslant$7 и легко расщепляются разб. щелочами с превращением в присутствии окислителя в исходный кубовый краситель (чем резко отличаются от солей сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей), а также обладают хорошим сродством к хлопчатобумажным волокнам. 2 вес. ч. Bz 2Bz 2′-диметоксидибензантрона при размешивании нагревают в токе CO_2 до 50° в смеси 10 объемн. ч. пиридина, 1 вес. ч. Fe-порошка и 1 вес. ч. хлоргидрата пиридина до окончания восстановления, прибавляют ацилирующую смесь (приготовленную р-цией 7 вес. ч. неочищ. сульфохлоруксусной к-ты с 7,5 вес. ч. *n*-толуолсульфохлорида в 50 объемн. ч. пиридина при 35—40°) и размешивают при 50—55° до полного растворения пробы в разб. водн. р-ре соды. Через ~4 часа отфильтровывают Fe-шлам фильтрат выливают при размешивании в холодную смесь 300 объемн. ч. воды и 40 вес. ч. конц. H_2SO_4 и отфильтровывают продукт, который для перевода в Na-соль, растворяют при 40—50° в 100 объемн. ч. воды с прибавлением 0,8 ч. соды и высаливают NaCl Na-соль сульфохлоруксуснокислого эфира лейкосоединения кубового красителя, легко регенерирующего исходный краситель при действии щелочи в присутствии окислителя. Приведены примеры получения аналогичных эфиров следующих кубовых красителей: Bz, 2, Bz 2′-диметоксидибензантрона (2 примера), 5,5′, 7,7′-тетраброминдиго, дибромдибензпиренхинона, 4,4′-диметил-6,6′-дихлортиоиндиго, 5,5′-дихлор-7,7′-диметилтиоиндиго, Bz 1-(α-антрахинониламино)-бензантрона и некоторых других. В. У.

22394 П. **Получение хинизарина.** Шрейдер (Production of quinizarin. Shrader Marvin O.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2752364, 26.06.56

Предложено улучшение способа получения хинизарина (I) нагреванием смеси *n*-хлорфенола (II), фталевого ангидрида (III), H_3BO_3 и H_2SO_4 при ~150—220°, заключающееся в добавлении $C_6H_3Cl_3$ в кол-ве, достаточном для образования сплошной пленки на поверхности массы, благодаря чему предотвращается вспенивание, понижаются потери III с выделяющимся HCl-газом и повышается выход I. Смесь 75 ч. H_3BO_3, 109 ч. II, 180 ч. III, 42,5 ч. $C_6H_3Cl_3$ и 660 ч. 20%-ного олеума нагревают 2 часа до 200—205° и 8 час. при этой т-ре, выливают на 2200 ч. воды и в течение 4 час. пропускают водяной пар для разложения комплекса I + H_3BO_3 и отгонки $C_6H_3Cl_3$, разбавляют холодной водой для охлаждения до 70°, отфильтровывают, промывают водой и очищают переосаждением из содового р-ра, получают 183 ч. I. При применении вместо $C_6H_3Cl_3$, смеси углеводородов нефти с т. кип. ~215°, наблюдается вспенивание и потеря 62,3 ч. III в форме возгона, выходы I составляют только 157,5 ч. В. Уфимцев

См. также: Хроматографич. промежуточный продукт для красителей 21237. Изучение антрахинон. красителей 21428. Полупродукт для антрахин. красителей 22370. Трифенилметановый краситель с бактериостатической активностью 8620Бх

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

22395. **Основные принципы стерилизации с точки зрения практического аптечного работника.** Хагельштейн (Sterilisationsrichtlinien vom Standpunkt des praktischen Apothekers. Hagelstein F.), Pharmazie, 1956, 11, № 6, 396—406 (нем.)

Описаны методы стерилизации теплочувствительных и других фармакопейных лекарственных препаратов (самих по себе или в составах, растворенных в воде) в бутылках и в ампулах: 1) Sol. Sacch. amylac. 5,4—60%, 2) Sol. Novocain. hydrochloric, 3) стабилизаторы для кровезаменителей, 4) р-ры, содержащие $NaHCO_3$, 5) р-ры пантокаина, 6) Natr. glutaminic, 7) Cholinum chloratum, 8) аскорбиновая к-та, 9) тиосульфат Na, 10) водн. р-ры алкалоидов, 11) ПАСК. Приведена таблица с указанием различных методов стерилизации теплочувствительных лекарственных в-в в водн. р-ре после предварительной стерильной фильтрации р-ров. Начало см. РЖХим, 1957, 67320. Л. Михельсон

22396. **Перспективы развития промышленности медицинских препаратов.** Ито (醫藥品工業の展望. 伊藤西一), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 11, 686—690 (японск.)

22397. **Проблема направленного синтеза новых лекарственных препаратов.** Аничков С. В., Вестн. Акад. мед. наук СССР, 1956, № 6, 33—45

Обсуждается проблема синтеза лекарственных препаратов по принципу подражания метаболитам или естественным физиологически активным в-вам. Изменение структурных элементов молекулы естественного в-ва, при сохранении ее общего строения, позволяет создавать новые препараты, действующие в том же направлении (карбохолин и мехолин — аналоги ацетилхолина, алеудрин — аналог адреналина), или препараты, обладающие противоположеным действием (пиритиамин, пантоилтаурин, А-метоптерин, дифенилуксусный эфир холина, дибутолин, соединения полиметилен-*бис*-триметиламмониевого ряда и др.). В ряде случаев, руководствуясь принципом подражания, удалось прийти к активным в-вам упрощенного строения (синэстрол, как заменитель эстрадиола). А. Травин

22398. **Новые направления в области лекарственных средств.** Чуди-Штейнер (Almindeling orientering om de nyeste laegemidler. Tschudi-Steiner Irma), Arch. pharmaci og chemi, 1955, 62, № 13, 499—508 (датск.)

Обзор свойств и применения новых лекарственных в-в: антибиотиков, средств против лейкемии, антигистаминных в-в и производных фентиазина (ларгактил). Э. Тукачинская

22399. **Контроль лекарственных средств во Франции.** Доманж, Маскр, Пари, Ламбен, Валетт (Control of drugs in France. Domange L., Mascre, Paris R., Lambin Suzanne, Valette G.), Indian Pharmacist, 1955, 10, № 7, 179—182, 184—192 (англ.)

Приведены данные о методах морфологич. физ.-хим. и аналитич. контроля лекарственных средств во Франции. К. Т.

22400. **Вопросы применения полиэтиленов для хранения фармацевтических веществ.** Мартен (L'emploi des polyethylenes dans le conditionnement pharmaceutique. Martin Charles), Probl. et techn., 1956, № 31, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 35 (франц.)

Приведены физ.-хим. и механич. свойства полиэтиленов с различными средними мол. весами, потери в весе при хранении в них различных лекарственных в-в, проницаемость для паров воды, действие полярных и неполярных р-рителей и др. Ю. Вендельштейн

22401. **Значение антиокислителей для аптекаря-практика.** Зос (Die Bedeutung der Antioxydantien für den praktischen Apotheker. Soos E.), Österr. Apoth.-Ztg., 1956, 10, № 37, 547—553 (нем.)

Библ. 27 назв. Л. М.

22402. Способ действия аэрозолей, полученных при низком давлении. Часть I. Мина (Mode of action of ultra-low pressure aerosols. Part I. Mina Francis A.), Drug and Cosm. Ind., 1956, 78, № 1, 45, 47, 96 (англ.)

Описывается способ получения аэрозолей при низком давлении (0,7—1,1 *кг/см*²), нашедших широкое применение в лекарственной терапии и других областях. Г. Дикарева

22403. Покрытия, стойкие к желудочному соку. VI. Фталевые моноэфиры сахаров и многоатомных спиртов. Какэми, Уно, Кусуда, Кавамата, Танака (エンテリツク. コーテイングの研研. 第6報. 糖類並びに多價アルコールのフタル酸モノエステルについて. 掛見喜一郎, 宇野豊三, 楠田多樹, 川眞田正信, 田中榮次郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 8, 976—979 (японск.; рез. англ.)

Описано получение фталевых моноэфиров (I) сахаров и многоатомных спиртов, применяемых для таблеток KCl. I декстрина, лактозы, сахарозы, маннита и глюкозы не изменяются при погружении на 4 часа в искусств. желудочный сок, но распадаются при погружении на 20 мин. в искусств. кишечный сок. Таким образом I являются хорошим покрытием, способствующим усвоению лекарственного средства в кишечнике. Часть V см. РЖХим, 1958, 5583. Э. Т.

22404. Дистилляция под вакуумом. Китагава, Накагава (眞空蒸留.北川浩,中川洋), 高壓ガス協會誌, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, 21, № 1, 5—13 (японск.)

Описаны особенности и способы дистилляции под вакуумом, а также установки для мол. дистилляции, в частности при получении витамина А. М. Гусев

22405. Этилендиаминтетрауксусная кислота. Купер (Ethylenediamine tetra-acetic acid (E. D. T. A.). Cooper Peter), Pharmac. J., 1955, 175, № 4797, 376—377 (англ.)

Обзор свойств этилендиаминтетрауксусной к-ты и ее применения в анализе, для стабилизации лекарственных препаратов и в терапевтич. практике. А. Т.

22406. Добавочные вещества в пище как терапевтические агенты. Часть 1. Вейс (Ergänzungsstoffe der Nahrung als Therapeutika. 1. Teil. Weis W.), Subsidia med., 1957, 9, № 5, 165—183 (нем.)

Обзор. Э. Т.

22407. Потребности и производство витаминов и витаминных препаратов в Японии. Танака (醫藥品としてのビタミンの需要供給. 田中正一), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1955, 9, № 2, 92—99 (японск.)

22408. Промышленное производство концентратов витамина А методом молекулярной дистилляции. Коган М. И. В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина, М., 1956, 58—69

Приведена схема опытной установки для получения концентратов витамина А (I) из рыбьих жиров молекулярной дистилляцией (пропускная способность 20 *л/час*) и описана аппаратура. Технологич. испытание показало выход I в концентратах ⩾75%, потери ⩽3—5% от исходного содержания I в сырье при подаче до 15 *л* жира в час. При исходном содержании 20 000 м. е. I на 1 *г*, средняя активность концентратов ⩾ 150—200 м. е. Производительность однокубовой установки 0,4 трлн. м. е. I в год (фактически 0,33 трлн. за 1954 г.) при среднем выходе I 84,6% и потерях 3,2%. Батарейная трехкубовая установка дает в год концентрат I с активностью до 1,2 трлн. м. е. Исследование показало отрицательное влияние примесей свободных жирных к-т и перекисей в исходном жире на качество готового продукта и стойкость I, причем после хранения концентратов в них обнаружены спектрофотометрически продукты окисления I и самого жира. Критерием для суждения о степени окисления жира и полученных концентратов может служить величина отношений коэф. поглощения $E_{1\,см}^{1\,\%}{}^{280}/_{328}$ *мμ* и $E_{1\,см}^{1\,\%}{}^{360}/_{328}$ *мμ*. Опыт работы установок показал, что кислотное число рыбьего жира не должно превышать 0,5. Исследования показали повышение скорости дистилляции с увеличением числа оборотов ротора (оптимум при 1200 об/мин) и уменьшение скорости дистилляции при увеличении скорости подачи жира с 10 до 15 *л/час*, но при незначительном повышении конечной т-ры дистилляции последний недостаток устраняется с сохранением активности. Предложено уточнить технич. условия на концентрат I с учетом необходимости стабилизации его токоферолом. Ю. Вендельштейн

22409. Разработка экономичного способа производства концентрата витамина А из рыбьего жира. VI. Этерификация концентрата витамина А. 1. Ацетилирование и пальмитирование при помощи хлорангидрида. Кинумаки (天然ビタミン油よりビタミンA濃縮物を經濟的に製造する方法の研究. VI ビタミンA濃縮物のエスル化. 其の 1. 酸クロリドによるアセチル化並にパルミチル化. 衣卷豊輔), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1955, 20, № 11, 1027—1034 (японск.; рез. англ.)

Приведена методика ацетилирования (АЦ) и пальмитирования (П) концентрата витамина А. Продолжительность р-ции АЦ 5 мин., П 10 мин. Выход витамина А в обоих случаях близок к 100%. Часть V см. РЖХим, 1957, 49261. Э. Тукачинская

22410. Испытание кобаламина методом меченых атомов. Отчет о совместном исследовании объединенной комиссии Фармакопеи и национального рецептария США. Брунинг, Ньюсс, Нумеров, Клайн (Cobalamin assay by the radioisotope tracer method. A collaborative study report of the U. S. P.—N. F. joint panel. Bruening C. F., Neuss J. D., Numerof P., Kline O. L.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 1, 66—72 (англ.)

На четырех образцах концентратов кобаламина и экстрактов печени проверен метод меченых атомов (РЖХимБх, 1956, 4344), предложенный для определения биологич. активности препаратов витамина B_{12}. Принцип метода состоит в добавлении к препарату определенного кол-ва Co^{60}-меченого цианкобаламина, превращении всех кобаламинов препарата в цианкобаламин, выделении последнего в чистом состоянии и измерении его радиоактивности. Подтверждено, что в отличие от микробиологич. метода испытания, который регистрирует не только противоанемич. факторы, но и неактивные кобаламиноподобные компоненты («красные пигменты»), метод меченых атомов дает истинное представление об антипернициозноанемич. активности препаратов. А. Травин

22411. Завод для производства антибиотиков.— (Antibiotic production plant.—), Engineer, 1956, 201, № 5240, 779—781 (англ.)

Описаны завод для произ-ва террамицина (I) в Сэндвиче и фармацевтич. предприятие, перерабатывающее I, в Фолкстоуне (Англия). А. Травин

22412. Устойчивость пенициллина в растворах диэтаноламиндиодоната. Тролле-Лассен, Вейс-Фог (Om holdbarheden af penicillin i diodon-diaetanolaminopøsninger. Trolle-Lassen C., Weis-Fogh O.), Arch. pharmaci og chemi, 1954, 61, № 26, 1029—1032 (датск.)

В 35%-ном р-ре диэтаноламиновой соли 3,5-дийодо-4-пиридон-N-уксусной к-ты 75% добавленного Na-бензилпенициллина (5000 м. е. на 1 *мл*) каталитически распадается при pH 7,5 в течение 24 час. Э. Т.

22413. **Устойчивость антибиотиков в растворах, содержащих диодонаты. Тролле-Лассен, Вейс-Фог** (Om holdbarheden af antibiotika i opløsninger indeholdende diodon som salt af forskellige aminer. Trolle-Lassen C., Weis-Fogh O.), Arch. pharmaci og chemi, 1955, 62, № 15, 577—583 (дат.)

Каталитич. разложение пенициллина в диэтаноламиндиодонате (I) (см. предыдущий реферат) вызывается действием аминной части молекулы. Другие аналогичные амины оказывают такое же действие; сам диодон не влияет на пенициллин. В р-рах I (35%, pH 7,5) синтомицин 5 *мг/мл*, сульфат стрептомицина 10 *мг/мл*, сульфат неомицина 200 м. е. на 1 *мл* и сульфат полимиксина в 25 000 м. е. на 1 *мл* были устойчивы в течение 3 месяцев при 20—22°. Бацитрацин 500 м. е. на 1 *мл* в тех же условиях терял ~60% активности через 2 месяца. Неомицин является хорошим антибиотиком вследствие его широкого спектра и незначительного побочного влияния на организм. Э. Тукачинская

22414. **Кондуктометрическое определение влажности в наперстянке и спорынье. Уир, Тайлер** (The conductometric determination of moisture in digitalis and ergot. Wier J. K., Tyler V. E., Jr), Drug Standards, 1956, 24, № 4, 117—121 (англ.)

Показано, что кондуктометрич. метод определения влажности хлебного зерна и сена пригоден также для определения влажности в наперстянке и спорынье. Метод отличается быстротой и, ввиду своей простоты, может быть осуществлен в полевых условиях. Измельчение листьев наперстянки и рожков спорыньи не является необходимым. А. Травин

22415. **Определение настоек и настоев, содержащих сердечные гликозиды. Рапапорт Л. И.,** Аптеч. дело, 1956, 5, № 6, 15—19

Разработаны чувствительные р-ции обнаружения указанных препаратов наперстянки и ландыша в чистом виде и в лекарственных смесях, основанные на образовании розового окрашивания от прибавления 20%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида в конц. H_2SO_4. Предложен капельный метод идентификации настоек и настоев наперстянки и ландыша. Изучены р-ции обнаружения настоек строфанта и черногорки в чистом виде и в лекарственных смесях. Л. М.

22416. **Фармакогностическое исследование растения** *Geranium phaeum* L. **Григореску, Зоммер** (Studiul farmacognostic al plantei *Geranium phaeum* L. Grigorescu E., Sommer Lia), Farmacia (Romîn), 1957, 5, № 1, 30—41 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Методом хроматографии на бумаге установлено наличие в указанном растении, которое может найти фармацевтич. применение, четырех неизвестных танниновых соединений. Е. П.

22417. **Оценка жидкого экстракта** *secalis cornuti*. **Педерсен** (Vaerdibestemmelse af extractum fluidum *secalis cornuti*. Pedersen Victor), Arch. pharmaci og chemi, 1955, 62, № 18, 675—680 (дат.)

При определении алкалоида в экстракте *secalis cornuti* (Датская Фармакопея 1948) следует пользоваться свежеприготовленным диметиламинобензальдегидом, иначе могут быть получены заниженные результаты. Э. Тукачинская

22418. **О приготовлении и стабилизации жидкого экстракта спорыньи. Гштирнер, Мюллер** (Über die Herstellung und Stabilisierung des Mutterkornfluidextraktes. Gstirner F., Müller H. O.) Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 8-9, 393—400 (нем.)

Наиболее эффективным р-рителем для получения жидкого экстракта спорыньи является 45—70%-ный спирт, с добавкой 0,5—1% винной к-ты. При употреблении 70%-ного спирта для извлечения 90% алкалоидов достаточно 2-кратного кол-ва р-рителя; при меньшей крепости спирта соотношение между сырьем и р-рителем должно быть равно 1 : 4. Экстракт 1 : 2 содержит 0,003—1,08% жира, присутствие которого не влияет на стабильность алкалоидов. Последняя не зависит также от крепости спирта и конц-ии водородных ионов. Для стабилизации к экстракту добавляют 1 или 2% аскорбиновой к-ты (I); устойчивость экстракта достигает в этом случае соответственно 3 и 4 месяцев. Стабилизирующее влияние I может быть усилено пропусканием в экстракт азота: при 45%-ном спирте и 1% I пропускание азота увеличивает устойчивость экстракта до 10 месяцев; в аналогичных условиях при 70%-ном спирте и 2% I экстракт устойчив в течение 7 месяцев. Хлоргидрат цистеина (в кол-ве 1%) стабилизирует только экстракты на 96%-ном спирте; в этом случае экстракты устойчивы в течение 10 месяцев без пропускания азота. А. Травин

22419. **Стабилизация щелочных растворов салицилатов. Линдемарк** (Om stabilisering af den alkaliske salicylmikstur. Lindemark O.), Arch. pharmalci og chemi, 1955, 62, № 19, 704—709 (дат.)

Изменение цвета р-ров салицилатов в присутствии Na_2CO_3 и особенно $NaHCO_3$ вызывается каталитич. окислительным действием Mn. Это явление устраняется при связывании Mn в комплекс с этилендиаминтетраацетатом Na, которого требуется всего 0,04%. При этом потемнение не наступает даже в присутствии H_2O_2. Последнее указывает на то, что изменение цвета не вызывается продуктами разложения салицилатов. Э. Тукачинская

22420. **Устойчивость раствора ацетилсалициловой кислоты в спирте. Уинг** (Stability of acetylsalicylic acid in alcohol. Wing W. T.), Pharmac. J., 1956, 177, № 4844, 158 (англ.)

Предложен способ приготовления инъекционных р-ров аспирина (I): помещенный в ампулу р-р 1 *г* I в 8 *мл* абс. спирта стерилизуют в автоклаве и перед употреблением смешивают с 500 *мл* стерильного физиологич. р-ра. Показано, что 10%-ный р-р I в абс. спирте, а также в спирте, содержащем 0,5—1% воды, выдерживает нагревание в автоклаве и длительное (до 2 лет) хранение при 37° без значительного разложения I. Максим. степень гидролиза I, наблюдаемая для спирт. р-ра с 1% воды, не превышает 4%. А. Т.

22421. **Вещества, способные к внутреннему комплексообразованию, как стабилизаторы окраски растворов хлоргидрата эпинефрина. Роско, Холл** (Chelating agents as color stabilizers for epinephrine hydrochloride solutions. Roscoe Charles W., Hall Nathan A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 7, 464—470 (англ.)

Исследовано влияние динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I), тринатриевой соли N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусной к-ты (II), Na-соли N,N-ди-(оксиэтил)-глицина (III) и препарата Перма-Клир 80 (IV) на р-ры хлоргидрата адреналина (V) в присутствии или в отсутствие ионов Fe^{3+}. Оценка стабилизирующего действия указанных препаратов произведена на основании спектрофотометрич. изучения изменений в окраске р-ров V на протяжении 45 дней. Найдено, что при отсутствии примеси Fe^{3+} добавление I—IV почти не оказывает влияния на скорость появления окраски; дополнительное введение $NaHCO_3$ не улучшает в этих условиях действия препаратов. При наличии в р-рах V ионов Fe^{3+} добавление I—IV задерживает появление окраски, причем по силе стабилизирующего действия указанные препараты располагаются в следующий ряд: I > II > IV > III. В этом случае добавление $NaHSO_3$ дает положительный результат. А. Травин

22422. Определение гидролитического разложения хлорамфеникола в водных препаратах. Брунселль (Determination of the hydrolytic decomposition of chloramphenicol in water-containing preparations. Brunzell Arne), Svensk. farmac. tidskr., 1957, 61, № 6, 129—138 (англ.)

При гидролизе хлорамфеникола образуется 1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиол-1,3 (I). Для установления степени гидролиза в лечебных препаратах, содержащих воду, особенно глазных каплях, был разработан фотометрич. способ, основанный на конденсации с NH_2-группой I 1,2-нафтохинон-4-сульфоната Na с образованием окрашенного р-ра, который затем фотометрически сравнивают с эталонным р-ром I.

О. Магидсон

22423. Улучшение качеств каламиновой примочки. Уиллитс, Холстиус (Calamine lotion — suggested improvements. Willits Lyle W., Holstius E. A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract — Pharmacy, 1956, 17, № 2, 87, 108—109 (англ.)

В поисках смачивающего агента, позволяющего быстро и равномерно распределить нерастворимый материал в примочке с миним. затруднениями, авторы остановились на неионном смачивающем в-ве «Pluronic F-68», не токсичном и не вызывающем раздражения, и испытали на хранение в течение 5 месяцев ряд образцов каламиновой примочки, причем хорошие результаты дало применение указанного препарата в конц-ии 0,1%. Существенно отражается на качество примочки величина частиц каламина и ZnO: уменьшение размеров их частиц, несмотря на некоторую склонность осажденной части закустевать, предупреждает спекание осажденной части после хранения; легкое встряхивание осевшей примочки дает равномерную и легко выливающуюся суспензию. Предлагаемые препараты совместимы с фенолом.

Ю. Вендельштейн

22424. О физиологической переносимости поверхностноактивных веществ, особенно производных полиэтиленоксида, применяемых в качестве солюбилизирующих или эмульгирующих препаратов. Ульман (Über die physiologische Verträglichkeit der als Lösungsvermittler und Emulgatoren verwendeten oberflächenaktiven Substanzen unter besonderer Berücksichtigung der Polyäthylen — oxydderivate. Ullmann Elsa), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 1, Mitt. Dtsch. pharmaz. Ges., 1—8 (нем.)

На основании литературных данных обсуждается проблема медицинского применения ионогенных и неионогенных поверхностноактивных в-в, с точки зрения их влияния на обмен в-в, на систему кроветворения и действия на кожу и слизистые оболочки. Относительно производных полиэтиленоксида (простые и сложные эфиры полимеров окиси этилена, твин 20, твин 40, твин 60, твин 80 и т. д.) высказано мнение, что вопрос о пригодности их для инъекционных р-ров и для препаратов наружного применения нуждается еще в дополнительном изучении. Подчеркиваются данные о том, что некоторые препараты этого типа обладают канцерогенным действием. Библ. 48 назв.

А. Травин

22425. О возможности комбинирования некоторых местных анестетиков с растворами сульфонамидов и вяжущих препаратов для инстилляционных целей. Кёхель (Über Kombinationsmöglichkeiten einiger Lokalanaesthetika mit Lösungen von Sulfonamiden und Adstringentien für Instillationszwecke. Köchel F.), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 9-10, Mitt. Dtsch. pharmaz. Ges., 149—154 (нем.)

Исследована возможность введения ларокаина (I), новокаина (II) и пантокаина (III) в инстилляционные р-ры, применяемые в гинекологич. и урологич. практике. Большинство применяемых для инстилляционных целей сульфамидных препаратов (альбуцид, аристамид, норсульфазол, сульфидин, этазол, ладогал и протоцил), ввиду щел. характера их р-ров (pH > 7), не совместимы с указанными анестетиками. Вполне устойчивыми (после стерилизации при 100° в течение 30 мин.) являются препараты, получаемые смешением 90 *мл* 20—30%-ного р-ра бадионала или 10—20%-ных р-ров гантризина (IV), ладогала и солюсупронала с 10 *мл* 7,5%-ного р-ра I, 10%-ного р-ра II или 1%-ного р-ра III. Исследование полученных таким образом р-ров методом хроматографии на бумаге обнаруживает лишь незначительное разложение анестетиков, сопровождаемое образованием *n*-аминобензойной к-ты. В качестве вяжущего инстилляционного препарата рекомендован 0,1%-ный водн. р-р $AgNO_3$, содержащий 0,1% нитрата III.

А. Травин

22426. Аппарат для фильтрования жидкостей для внутривенных вливаний. Стенберген (Ein apparatuur voor het filtreren van vloeistoffen voor intraveneuze infusie. Steenbergen H. A. M. van), Pharmac. Weekbl., 1955, 90, № 6, 177—181 (гол.)

Дано описание и схема аппарата для получения р-ров для вливаний, свободных от волокнообразующих и взвешенных примесей.

Э. Тукачинская

22427. Несовместимая смесь хлоральгидрата и теофиллинэтилендиамина. Боццола (Una associazione incompatibile: cloralio idrato teofillina etilendiamina. Bozzola R.), Bol. chim. farmac. 1956, 95, № 8, 353—356 (итал.)

Указывается на разложение указанной смеси при хранении.

Л. М.

22428. О таблетках. I. Общие сведения. Хейне, Хейне (Über Tabletten. 1. Eine allgemeine Erörterung. Heine E. W., Heine R. M.), Pharmazie, 1955, 10, № 8, 490—493 (нем.)

Обзор. Библ. 30 назв.

Л. М.

22429. Дражирование таблеток с адетамином. Крумхардт (Dragering of adetaminpiller. Krumhardt Erik), Arch. pharmaci. og chemi, 1955, 62, № 4, 121—130 (датск.)

Описано несколько ступеней процесса дражирования: предварительная обработка, окраска, наведение глянца на поверхность. Для последней операции рекомендуется применение смеси 15 *г* талька-порошка, 35 *г* гуммиарабика и 5 *г* эмульсии (масло какао, белый воск и церезин, парафиновое масло с гуммиарабиком, дистил. вода и спирт.).

Э. Тукачинская

22430. Цемент из окиси цинка и эвгенола. Термансен (Zinkoxyd-eugenol-cement. Termansen J. B.), Arch. pharmaci og chemi, 1954, 61, № 26, 1032—1033 (датск.)

Для получения цемента из технич. ZnO и эвгенола необходимо прибавить 5—10% воды. ZnO и эвгенол растирают вместе и затем прибавляют 1—2 капли воды на 1 *г* пасты. Через несколько минут получают плотный цемент.

Э. Тукачинская

22431. Свойства различных дезинфицирующих средств. Маттила, Эряйяя (Desinfektiosta ja eri aineiden desinfektoivista ominaisuuksista. Mattila Antti, Eräjää Vappu), Kotitalous, 1957, 21, № 8, 209—217 (финск.)

22432. Четвертичные аммониевые соединения как дезинфицирующие средства. Виккерс (The quaternary ammonium disinfectants. Vickers I. A.), Pharmac. J., 1956, 177, № 4841, 103—104 (англ.)

О способах получения и областях применения четвертичных аммониевых соединений, обладающих бактерицидными свойствами и содержащих лауриловый, цетиловый и другие алифатич. остатки с длинными цепями.

О. Магидсон

22433. К вопросу о количественном определении бигумаля. Печеный М. И., Аптеч. дело, 1956, 5, № 4, 41—42

Изучена возможность применения объемных методов для колич. определения бигумаля (I). Найдено, что при титровании 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии фенолфталеина или тимолфталеина определение является недостаточно точным. Вполне удовлетворительный результат получен при меркурометрич. и аргентометрич. определении I. Точную навеску (~ 0,3 *г*) препарата растворяют при нагревании в 25 *мл* воды, добавляют по охлаждении 4—5 капель конц. HNO_3, 5—7 капель р-ра дифенилкарбазона и титруют 0,1 н. р-ром $HgNO_3$ (1 *мл* р-ра соответствует 0,02902 *г* I) до перехода окраски осадка из светло-голубой в сине-фиолетовую. При титровании 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ в присутствии бромфенолового синего к р-ру I прибавляют несколько капель CH_3COOH до перехода фиолетовой окраски в зеленовато-желтую; титруют при сильном взбалтывании до перехода окраски осадка в фиолетовый цвет. При титровании 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ с 1%-ным спирт. р-ром флуоресцеина к р-ру I добавляют 5—10 *мл* 0,5%-ного р-ра крахмала, 4—5 капель индикатора и титруют до перехода окраски во всем объеме жидкости в розовато-красную. А. Травин

22434. Исследование эфира 3,5,5-триметилциклогексанола и миндальной кислоты (циклоспазмола). Эйкел, Эрнстинг, Реккер, Наута (Investigation into 3,5,5-trimethylcyclohexyl mandelate (cyclospasmol). Eijkel G., Ernsting M. J. E., Rekker R. F., Nauta W. Th.), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 3, 81—90 (англ.)

Разработаны методы идентификации и колич. определения циклоспазмола (I) и содержащихся в нем примесей (миндальной к-ты, 3,5,5,-триметилциклогексанола (II), эфиров II с фенилглиоксалевой и фенилуксусной к-тами, хлоридов, сульфатов, железа и тяжелых металлов). Предложен проект фармакопейной статьи для I. А. Травин

22435. Весовое определение камфоры в виде ее семикарбазона. Кайстха (Gravimetric estimation of camphor via its semicarbazone. Kaistha K. K.), Drug Standards, 1956, 24, № 4, 141—144 (англ.)

Смесь 0,2 *г* камфоры (I), 5 *мл* 80%-ного спирта (не содержащего альдегида), 2 *г* хлоргидрата семикарбазида и 1,5 *г* свежепрокаленного CH_3COOK нагревают 3 часа при 70°, прибавляют 20 *мл* воды, охлаждают льдом, собирают осадок на взвешенный фильтр Гуча и высушивают при 100° до постоянного веса; 1 *г* осадка соответствует 0,727 *г* I. Метод пригоден также для определения I в скипидарных линиментах и в скипидарных р-рах I. А. Травин

22436. Определение среднего молекулярного веса препаратов поливинилпирролидона рассеянием света. Грехэм (The weight average molecular weight of polyvinylpyrrolidone preparations as determined by light scattering. Graham W. Donald), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 4, 230—236 (англ.)

Исследованы 7 заменителей плазмы различного происхождения, 4 высушенных фракции поливинилпирролидона (ПВП), пригодных для клинич. применения, и 5 образцов ПВП с мол. весом выше и ниже применяемого для клинич. целей. Водн. р-ры ПВП различных конц-ий фильтровали через фильтр с макс. величиной пор 1—2 μ (контрольный опыт с фильтрованной дистил. водой). На отсчеты в фотометре с применением синего света (λ = 436 *м*μ) вводили поправку на флуоресценцию (Ф), деполяризацию определяли с желтым фильтром. С применением зеленого света (546 *м*μ) точность повышается за счет снижения Ф, но понижается за счет уменьшения интенсивности рассеянного света. Измерения в водн. р-рах дали лучшие результаты, чем в метанольных. Приведены результаты измерений, показывающие возможность определения среднего мол. веса (СМВ) ПВП. Исследование влияния солей в р-рах ПВП (0,9%,- 1,8%- и 3,6%-ные р-ры NaCl, а также р-ры обычной физиологич. смеси солей) показало отсутствие влияния солей на определение СМВ. Параллельные опыты определения характеристич. вязкости р-ров ПВП показали приближенность такого метода определения СМВ ПВП. Н. Эвергетова

22437. Ускоренный способ количественного определения алкалоидов, производных тропана. Бурмистров Ф. Л., Аптеч. дело, 1956, 5, № 6, 19—22

Автор предлагает упрощенный метод Н. И. Либизова в применении к колич. определению алкалоидов, производных тропана, исключив из него некоторые стадии, в частности заменив 2-кратную очистку суммы алкалоидов от балластных в-в однократной. Предлагается вариант хода анализа. Л. Михельсон

22438. Реакции некоторых синтетических анальгетиков в сравнении с морфином и его производными. Хедикке, Кунце (Reaktionen einiger synthetischer Analgetica im Vergleich zu Morphin und seinen Derivaten. Hädicke M., Kuntze Marianne), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 4, 152—153 (нем.)

Показано, что с помощью фосфорномолибденовой к-ты в р-ре NH_4OH можно наблюдать различие качеств. р-ций хлоргидратов 2-диметиламино-4,4-дифенилгептанона (5) (I), 1-диметиламино-3,3-дифенилгексанона (4) (II) и этилового эфира 1-метил-4-карбокси-4-фенилпиперидина (III), морфина и его производных. I, II и III дают характерные р-ции с реактивом Маркиса и смесью HNO_3 и H_2SO_4. В. Шибнев

22439. Колориметрическое определение дигидрострептомицина и стрептомицина. Натараджан, Таял (Colorimetric estimation of dihydrostreptomycin and streptomycin. Natarajan R., Tayal J. N.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 5, 326—329 (англ.)

Метод состоит в измерении обычными колориметрич. средствами интенсивности красной окраски, вызванной смешением р-ров дигидрострептомицина (I) и стрептомицина (II) в виде их сульфатов с α-нафтолом и гипобромитом натрия в щел. среде. Готовились стандартные р-ры I и II в дистил. воде (от 0,25 до 2,5 *мг/мл*). В отобранные пробы по 1 *мл* добавляли 1 *мл* 10%-ного NaOH и 2 *мл* α-нафтола. Смеси тщательно встряхивались и отстаивались 15 мин. Затем добавляли 1 *мл* р-ра NaOBr и спустя полминуты последовательно со встряхиванием добавляли 10 *мл* CCl_4 и 5 *мл* абс. этанола. Слои отстаивались. Водн. слой колориметрировался. Миним. предел 530 *м*μ. Т-ра ~ 20°. Вычерчивались стандартные кривые, которыми руководствовались для определения конц-ии I и II в р-рах. В. Рабинович

22440 П. Снотворные. Бавли, Мак-Ламор (Hypnotic agents. Bavley Abraham, McLamore William M.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.] Пат. США 2750428, 12.06.56

Патентуются новые снотворные соединения общей ф-лы: $(R)(R^1)C{=}C(R^2)C(OH)(R^3)C{\equiv}CR^4$ (I) (R и R^1 — H, метил или этил, R^2 — H или метил, R^3 — алкил, содержащий до 5 атомов C, и R^4 — галоид, напр. Cl или Br), в частности соединения ф-лы I, где R, R^1, R^2 — H, R^3 — метил и R^4 — Br, и 1-бром-3-этилпент-1-ин-4-енол-3 (II) и 1-хлор-3-этилпент-1-ин-4-енол-3 (III). Патентуется также способ получения этих соедине-

ний р-цией соединения ф-лы I, где R^4 — H, с водн. щел. р-ром гипогалоида, напр., действием гипобромита K в водн. р-ре KOH на 3-метилпент-1-ин-4-енол-3, (IV), причем образуется 1-бром-IV. Примеры. В р-ре 90 *г* KOH в 400 *мл* воды растворяют 39 *г* Br_2 при 0°, продувают N_2 и размешивают 30 мин. с 16,5 *г* 3-этилпент-1-ин-4-енола-3 (V), полученное масло экстрагируют дважды эфиром, промывают насыщ. р-ром NaCl и сушат над Na_2SO_4. После удаления эфира перегоняют и собирают 24,7 *г* (87% теоретич.) II, т. кип. 90—94°/12 *мм*, d_4^{20} = 1,375, $n^{25}D$ = 1,5. Аналогично (но с NaOH) из IV получают с выходом 79% 1-бром-IV, т. кип. 76—80°/8—9 *мм*, d_4^{20} = 1,450, $n^{26}D$ = 1,5068; обработкой щел. р-ром гипохлорита Na V получают III, т. кип. 67—68°/12 *мм*, d_4^{20} = 1,05, $n^{23,8}D$ = 1,5735, из 3-*н*-бутилпент-1-ин-4-енола-3 (VI) — 1-бром-VI (90,6%), т. кип. 49—50°/0,14 *мм*, d_4^{20} = 1,25, $n^{23,5}D$ = = 1,4934; из 3,4-диметилпент-1-ин-4-енола-3 (VII) — 1-бром-VII, т. кип. 89—90°/15 *мм*, $d^{23,5}$ = 1,375, $n^{23,5}D$ = = 1,5051. Снотворное действие на животных вызывают дозы 0,05—0,5 *г* на 1 *кг* веса. Соединения устойчивы и могут применяться в смесях перорально и для инъекций, напр. в р-ре в пропиленгликоле.

Н. Эвергетова

22441 П. Способ получения сульфамидного соединения, обладающего очень сильным терапевтическим действием. Жизен (Förfaringssätt för framställning av en sulfonamidförening med särskilt hög terapeutisk verkan. Gysin H.) [J. R. Geigy A.-G.]. Шведск. пат. 153460, 21.02.56

6-амино-2,4-диметилпиримидин ацилируют в отсутствие воды реакционноспособным производным бензолсульфокислоты, имеющим в пара-положении заместитель, способный к превращению в NH_2-группу, напр. *n*-нитро-, *n*-ацетиламино-, 4-карбэтоксиамино- или 4-хлорбензолсульфохлоридом. Р-цию лучше вести в присутствии органич. р-рителя (углеводороды, хлорированные углеводороды, кетоны). В полученном промежуточном продукте заместитель превращают в NH_2-группу. 1 моль чистого 6-амино-2,4-диметилпиримидина суспендируют в 300 объемн. ч. безводн. пиридина, к суспензии прибавляют по каплям р-р 1 моля *n*-$O_2NC_6H_4SO_2Cl$ в $CHCl_3$, смесь кипятят ~16 час. с обратным холодильником, $CHCl_3$ и пиридин отгоняют с водяным паром, горячий водн. р-р фильтруют. Нитросоединение, выпадающее при охлаждении р-ра, имеет т. пл. 201° (из разб. C_2H_5OH). 22 ч. полученного нитросоединения гидрируют H_2 над Ni при ~ 20° в среде 500 объемн. ч. спирта и 50 ч. воды, катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают, остаток кристаллизуют из разб. спирта. Получают 6-(*n*-аминобензолсульфонил)-амино-2,4-диметилпиримидин, т. пл. 233°.

Б. Фабричный

22442 П. Кетоны, содержащие основные группы. Эрхарт, Бестиан (Verfahren zur Herstellung von basischen Ketonen. Ehrhart Gustav, Bestian Walter), [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 896491, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3687 (нем.)]

Эфиры карбоновых к-т, содержащие у α-С-атома замещ. или незамещ. фенил, гетероцикл и основной замещ. алкильный остаток, вводят в р-цию с алкилмагнийгалогенидом. Из фенил-пиридил-(2)-уксусноэтилового эфира и N-(β-хлорэтил)-пирролидина при помощи $NaNH_2$ получают α-фенил-α-пиридил-(2)-γ-N-пирролидиномасляноэтиловый эфир, из которого с C_2H_5MgBr образуется 1-N-пирролидино-3-фенил-3-пиридил-(2)-гексанон-(4), т. кип. 165—170°/0,15 *мм*. Аналогично получают 1-диметиламино-3-фенил-3-пиридил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 151—155°/0,4 *мм*; 1-N-морфолино-3-фенил-3-пиридил-(2')-гексанон-(4); 2-диметиламино-4-фенил-4-пиридил-(2')-гептанон-(5), т. пл. 147—148°; 1-диметиламино-3-фенил-3-пиридил-(4')-гексанон-(4), т. кип. 185—190°/3 *мм*; 1-N-пирролидино-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 180—185°/0,6 *мм*; 1-N-морфолино-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 190—195°/0,6 *мм*; 1-диэтиламино-3-фенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 170—175°/0,6 *мм*; 1-диметиламино-3-(3')-метоксифенил-3-тиазолил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 175—180°/0,6 *мм*; 1-диметиламино-3-фенил-3-пиримидил-(2')-гексанон-(4), т. кип. 155—160°/0,5 *мм*. Соединения эти обладают анальгетич. действием.

О. Магидсон

22443 П. Способ получения изоцианатов, содержащих сульфохлоридные группы. Хильгер, Альтнер (Verfahren zur Herstellung von Sulfochloridgruppen tragenden Isocyanaten. Hilger Josef, Altner Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 947159, 9.08.56

Изоцианаты, содержащие сульфохлоридные группы, применяемые в качестве промежуточных продуктов в синтезах лекарственных и других в-в, получают обработкой фосгеном (I) в инертном р-рителе при 100—200° ароматич. аминосульфокислот или их солей, не содержащих помимо амино- и сульфогрупп других заместителей с активным атомом H. Примеры. 262,2 *г* тонкоизмельченной *о*-сульфаниловой к-ты размешивают с 980 *г* $C_6H_5NO_2$ и пропускают при 160° в течение 12 час. ток I из расчета 100 *г* I в час, избыток растворенного I удаляют продуванием CO_2 при той же т-ре, горячий р-р фильтруют, удаляя 2,7 *г* нерастворенного в-ва, фракционированием прозрачного р-ра получают 240 *г* *о*-хлорсульфонилфенилизоцианата, т. кип. 132—138°/0,6 *мм*. Аналогично получены 4-хлорсульфонилфенилизоцианат (II), т. кип. 132—140°/2 *мм*; 4-хлорсульфонилфенилен-1,3-диизоцианат, т. кип. 164—170°/1,2—2,5 *мм*; 6-хлорсульфонилнафтил-1-изоцианат, т. кип. 210—215°/3—4 *мм*; 4-хлорсульфонилнафтил-1-изоцианат, т. кип. 112—192°/0,35—2,3 *мм*; 2-метил-5-хлорсульфонилфенилизоцианат, т. кип. 136—170°/0,5—1,8 *мм*; 3-хлорсульфонил-4-хлорфенилизоцианат, т. кип. 140—151°/0,4 *мм*; 3-хлорсульфонилфенилизоцианат, т. кип. 138—153°/2 *мм*; 7-хлорсульфонилнафтил-1-изоцианат, т. кип. 198—222°/0,7 *мм*. В суспензию 237 *г* тонкоизмельченной и высушенной Na-соли сульфаниловой к-ты (содержащей 72,9% свободной к-ты) в 980 *г* нитробензола пропускают 15 час. при 160° I (по 100 *г* I в час), I выдувают CO_2, фильтруют от NaCl и нерастворенных в-в (166 *г*), прозрачный фильтрат перегоняют в вакууме и получают 116,9 *г* II, т. кип. 122—137°/0,18 *мм*.

Ю. Вендельштейн

22444 П. Способ получения производных *n*-аминобензолсульфамида. Чеше, Фокс (Verfahren zur Herstellung von *p*-Aminobenzolsulfonamid-Abkömmlingen. Tschesche Rudolf, Fox Hermann) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 944731, 21.06.56

В доп. к пат. ФРГ 933340 (см. РЖХим, 1958, 5603), по которому в соединениях ф-лы $NH_2C_6H_4SO_2NHX$, X обозначает различные гетероциклич. остатки, в настоящем пат. X — пиразинил, содержащий в качестве заместителей максимально 2 CH_3-группы. В 30 *мл* пиридина растворяют 15 *г* аминопиразина и при охлаждении вносят 32 *г* ацетаминобензолсульфохлорида, смесь нагревают 30 мин. при 60°, затем выливают в воду, доводят 2 н. к-той до pH 8, отделяют осадок, промывают водой и затем спиртом, нагревают в 2 н. р-ре NaOH 1 час. По охлаждении подкисляют CH_3COOH, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, спиртом и получают 2-сульфаниламидопиразин, т. пл. 245—248° (с потемнением). Противококковый препарат.

О. Магидсон

22445 П. Новые альдегидные производные и способ их получения (Nouveaux dérivés d'aldéhyde et leur

procédé de préparation) [Cilag Soc. An.]. Франц. пат. 1110657, 15.02.56

Обладающие противомикробным действием и малой токсичностью пиридиновые производные общей ф-лы $RC_5H_3NCONHCH_2OH$ (R — оксиметилкарбамид, находящийся в положении 2,4,5,6 пиридинового цикла) получают р-цией CH_2O с карбамидной группой в щел. среде. К суспензии 370 *г* моноамида пиридин-3,5-дикарбоновой к-ты в 830 *мл* воды прибавляют 160 *мл* 0,1 н. NaOH до pH 9, нагревают до 80°, доводят pH р-ром NaOH до 9—10, прибавляют уголь, фильтруют, подкисляют муравьиной к-той до pH 7, приливают 18 *л* ацетона и охлаждают. Через 24 часа отделяют осадок, промывают ацетоном и сушат при 30—40°. Получают 470 *г* (97%) Na-соли моно-N-оксиметиламида пиридин-3,5-дикарбоновой к-ты, растворимость в воде 20%. Смешивают 40 *г* диамида пиридин-3,5-дикарбоновой к-ты с 120 *мл* 36%-ного CH_2O, доводят pH 2 н. Na_2CO_3 до 8, нагревают до растворения, охлаждают до 0° и выдерживают 20 час., выпаривают в вакууме досуха, растворяют в 350 *мл* горячей воды, смешивают с углем, фильтруют и разбавляют прозрачный фильтрат 100 *мл* спирта. При охлаждении выкристаллизовывается 27—30 *г* *бис*-N,N′-оксиметиламида пиридин-3,5-дикарбоновой к-ты, т. разл. 210—215°. Аналогично получают β-N-оксиметиламид хинолиновой к-ты, изоцинхомероновой и цинхомероновой к-т.

О. Магидсон

22446 П. **Способ получения глутаминовой кислоты.** Като, Исивара, Канао (グルタミン酸製造法. 加藤二郎, 石原等, 金尾清造) [味の素株式會社, Ми-но-со кабусики кайся]. Японск. пат. 3477, 15.06.54

Глутаминовую к-ту (I) получают гидролизом этилового эфира α-ацетамино-α-карбэтокси-γ-цианмасляной к-ты (II), полученного р-цией диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (III) с щел. металлом и β-хлорпропионитрилом (IV) в спирт. среде. В р-ре 2,3 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта растворяют 21,7 *г* III и 9,5 *г* IV, смесь кипятят 5—7 час. на водяной бане, по окончании нейтрализуют до нейтр. р-ции на лакмус, отфильтровывают NaCl, спирт отгоняют и кристаллизацией остатка из спирта выделяют 16,7 *г* II, т. пл. 89°. 13,5 *г* II гидролизуют ~6 час. кипячением с конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в небольшом кол-ве воды, нейтрализуют до pH 3 конц. водн. р-ром NH_3, отфильтровывают I и кристаллизуют из горячей воды, выход 4,2 *г*, т. пл. 199°.

С. Петрова

22447 П. **Производные тиобарбитуровой кислоты.** Вейси (Verfahren zur Herstellung von Thiobarbitursäurederivaten. Vasey Charles Henry) [Imperial Chemical Ind. Ltd]. Пат. ФРГ 896491, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3687 (нем.)]

Для получения соединений общей ф-лы $CO—CR^1R^2—CO—NR^3—CS—NR^4$ (кольцо) (R^1 — фенил, замещ. галоидом или CH_3, или алкил, алкенил ⩽ 5 атомов C; R^2 — алкил, алкенил ⩽ 5 атомов C, R^3 и R^4 — CH_3, C_2H_5) вводят в р-цию в-ва, ф-лы $R^1R^2C(OX)_2$ (X — галоид) с соединениями ф-лы: $R^3NHCSNHR^4$ или же с $R_3R_3NCSNHR^4$ нагревают 14 *г* диэтилмалонилхлорида с 7,4 *г* N,N¹-диметилтиомочевины 6 час. при 95—100°, прибавляют 50 *мл* CH_3OH и кипятят 5 мин., прибавляют 200 *мл* H_2O и извлекают 100 *мл* легкого бензина (т. кип. 60—80°). После сушки и отгона бензина остаток перегоняют в вакууме. Собирают 5,5-диэтил-2-тиобарбитуровую к-ту, т. кип. 160°/21 *мм*, т. пл. 24—25°. Аналогично получают следующие соединения (ТБ-2-тиобарбитуровая к-та): 1,3,5,5-тетраметил-ТБ, т. пл. 80°; 1,3,5,5-тетраэтил-ТБ, т. кип. 160°/17 *мм*; 1,5,5-триэтил-3-метил-ТБ, т. кип. 164—168°/22 *мм*; 1,3-диметил-5,5-ди-*н*-пропил-ТБ, т. пл. 39°; 5,5-диаллил-1,3-диметил-ТБ, т. кип. 178°/26 *мм*, т. пл. 42°; 1,3,5-триметил-5-фенил-ТБ, т. пл. 78°; 5-этил-1,3-диметил-5-фенил-ТБ, т. пл. 111—112°; 1,5-диэтил-3-метил-5-фенил-ТБ, т. кип. 208°/18 *мм*; 1,3,5-триэтил-5-фенил-ТБ, т. пл. 74—75°; 1,3-диметил-5-фенил-5-изопропил-ТБ, т. пл. 95°; 5-этил-1,3-диметил-5-*п*-толил-ТБ, т. пл. 113°; 5-*м*-хлорфенил-5-этил-1,3-диметил-ТБ, т. пл. 75°; 5-*п*-хлорфенил-5-этил-1,3-диметил-ТБ, т. пл. 109°. Нагревают 90 мин. при 200° 2,5 *г* этилфенилмалонилхлорида с 1,2 *г* N,N,N¹-триметилтиомочевины, по охлаждении прибавляют 20 *мл* CH_3OH, нагревают до кипения, охлаждают, фильтруют и получают 5-этил-1,3- диметил-5-фенил-2- тиобарбитуровую к-ту, т. пл. 111° (из CH_3OH) — противосудорожные и противоэпилептические средства.

О. Магидсон

22448 П. **Получение α-(3-амино-2,4,6-трийодбензил)-пропионовой кислоты и ее солей.** Арчер (Verfahren zur Herstellung von α-(3-Amino-2,4,6-trijodbenzyl)-propionsäure und deren Dalzen. Archer Sydney) [Sterling Drug Inc.]. Пат. ФРГ 944491, 14.06.56

Обрабатывают при нагревании в кислой среде α-(3-аминобензил)-пропионовую к-ту (I) избытком JCl (II) и переводят полученную йодированную к-ту в нетоксич. соли. Р-р 51,8 *г* α-(3-нитробензаль)-пропионовой к-ты и 10 *г* NaOH в 500 *мл* H_2O с 10 *г* скелетного Ni гидрируют при 70—80°, выделяют I. Растворяют 36 *г* I в 180 *мл* 6 н. HCl, нагревают до 70°, прибавляют постепенно при размешивании в течение 20 мин. р-р 107 *г* II в 200 *мл* 6 н. HCl, затем 500 *мл* H_2O, поддерживая 65—70°, нагревают 1 час, добавляя в это время еще 500 *мл* H_2O. По охлаждении отделяют твердое в-во и промывают водой, выход 110 *г*. В-во растворяют в миним. кол-ве разб. NaOH, прибавляют NaCl до начала выпадения Na-соли, охлаждают до 0° и отделяют Na-соль α-(3-амино-2,4,6-трийодбензил)-пропионовой к-ты, промывают р-ром NaCl и из миним. кол-ва H_2O (1500 *мл*) выделяют свободную к-ту SO_2 и кристаллизуют из 900 *мл* CH_3OH, пока т-ра плавления не будет 180—181° (испр.). Выход 22,2 *г*. Пригодно для холецистографии.

О. Магидсон

22449 П. **Получение аминокарбоновых кислот и их N-замещенных производных.** Опферман (Verfahren zur Herstellung von Aminocarbonsäuren und deren N-substituierten Derivaten. Opfermann Adolf Christian Josef). Пат. ГДР 10994, 20.12.55

Лактоны общей ф-лы XC(X)RC(O)O (кольцо) (R — замещ. или незамещ. углеродная цепь, содержащая ⩾ 1 атома C, X — H или углеводородный остаток), в частности лактоны, способные к р-ции с NH_3, нагревают с амидами алифатич., ароматич. или гетероциклич карбоновых к-т (желательно в отсутствие влаги), полученные N-замещ. аминокислоты в случае надобности омыляют в аминокислоты действием щелочей (NaOH) или к-т (HCl). Для получения N-замещ. аминокислот применяют лактоны, содержащие ацилируемые группы. 18 *г* α-амино-γ-бутиролактона (I) и 8,2 *г* $HCONH_2$ нагревают ~1 час при 180°; 6 *г* полученной аминокислоты ф-лы $HCONH(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$, перекристаллизованной из ацетона, нагревают 2 часа при перемешивании с 50 *мл* 5%-ной HCl до 60—80°, смесь упаривают и получают хлоргидрат α,γ-диаминомасляной к-ты. Перемешиваемую смесь 165 *г* α-бром-γ-бутиролактона и 67,5 *г* формамида нагревают 6 час. при 105—120°, при перегонке получают $HCONH(CH_2)_2CHBr-COOH$, т. кип. 123°/5 *мм*, выход 45%. 20 *г* I и 27,15 *г* салициламида нагревают 1 час при 180°. Продукт кристаллизуют из ацетона, получают *о*-$OHC_6H_4CONH-(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$, выход 95%. 20 *г* I и 56 *г* амида стеариновой к-ты нагревают 1 час при 180°, продукт кристаллизуют из ацетона. Получают $CH_3(CH_2)_{16}-CONH(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$, выход 90%. Получаемые

в-ва тормозят свертывание крови и воспалительные процессы.
Б. Фабричный

22450 П. Эфиры оксиаминобензойных кислот и замещенных при N аминоспиртов. Гримме, Шмиц (Verfahren zur Herstellung von Estern der Oxyaminobenzoesäuren mit am Stickstoffatom substituierten Aminoalkoholen. Grimme Walter, Schmitz Heinrich) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 943110, 9.05.56

Соли указанных к-т или их сложные эфиры вводят соответственно в р-цию с галоидированным алифатич. или аралифатич. амином, или в р-цию переэтерификации с замещ. при N аминоспиртами. 15 *г* безводн. Na-соли I (I — 2-окси-4-аминобензойная к-та), 6,8 *г* 1-хлор-2-диэтиламиноэтана и 200 *мл* безводн. изопропанола (III) нагревают 24 часа при 80—90° и размешивании; NaCl отфильтровывают, р-р упаривают в вакууме, остаток обрабатывают хлороформом, р-р фильтруют, выпаривают в вакууме и получают 10 *г* (β-диэтиламино)-этилового эфира I, хлоргидрат, т. пл. 153°. В р-р 2,3 *г* Na в 200 *мл* III вносят при размешивании 15,3 *г* 2-окси-5-аминобензойной к-ты (II), кипятят 1 час, прибавлят в течение 15 мин. 14 *г* 2-диэтиламиноэтилхлорида, размешивают и нагревают 2 часа, отделяют от непрореагировавшей Na-соли II и NaCl, р-р упаривают; выпавшее масло (20 *г*) растворяют в разб. HCl, р-р фильтруют и подщелачивают K_2CO_3; выделяющийся в виде масла β-диэтиламиноэтиловый эфир II извлекают изопропилхлоридом, промывают водой, сушат, р-ритель отгоняют в вакууме; выход 15 *г* (60% теории); для получения хлоргидрата основание растворяют в III, прибавляют разб. HCl до слабокислой р-ции, упаривают, масло кристаллизуют добавлением ацетона и перекристаллизовывают из абс. III, т. пл. 174—175° (разл.). Аналогично из Na-соли I и 1-хлор-2-пиперидиноэтана в абс. спирте получают хлоргидрат β-пиперидиноэтилового эфира I с выходом 80% теории, т. пл. 227° (из воды, разл.). Смесь 30 *г* метилового эфира I и 100 *г* β-диэтиламиноэтанола (IV) нагревают 20 час. при 130—135°, избыток IV удаляют в вакууме, остаток обрабатывают водой, подкисляют CH_3COOH, остатки IV удаляют эфиром, р-р подщелачивают K_2CO_3 и извлекают хлороформом β-диэтиламиноэтиловый эфир I; после выпаривания хлороформа остается 5 *г* эфира в виде масла, пикрат, т. пл. 195°. Некоторые из названных эфиров представляют фармацевтич. интерес.
Ю. Вендельштейн

22451 П. N-(3-окси-2-кетопропил)-п-аминобензоаты и их получение. Уэйсблат, Магерлейн, Ролфсон (N-(3-hydroxy-2-ketopropyl)-*p*-aminobenzoate compounds and their preparation. Weisblat David I., Mogerlein Barney J., Rolfson Stanley T.), [Upjohn Co.]. Пат. США 2737524, 6.03.56

Для получения указанных в-в гидролизуют щелочью соединение, имеющее ф-лу: $п\text{-}XCH_2COCH_2N(Z)=C_6H_4=$ $=CO[NHCH(COOR')CH_2CH_2CO]_nOR'$ (I), где R' — H и алкильный радикал; *n* — 0 или 1; X — Cl, Br и J, Z — H или арилсульфонильный радикал. При этом получают соединение общей ф-лы I (где X — OH) (II). Гидролиз ведут одним эквивалентом щелочи в среде водорастворимого органич. соединения, напр. кетона. Описано получение окислением CrO_3 из соединения ф-лы I, где Z — арил-SO_2; *n* = 0, R' — этил, напр. этилового эфира N-(3-хлор-2-кетопропил)-N-(п-толуолсульфонил)-п-аминобензойной к-ты, т. пл. 106—113°. Пример 1. Смесь из 5 *г* этилового эфира N-(п-толуолсульфонил)-п-аминобензойной к-ты и 3,4 *мл* эпихлоргидрина нагревают до 135° и прибавляют 2 капли C_5H_5N. Происходит бурная р-ция; через 5 мин. смесь охлаждают, растворяют в 50 *мл* спирта и обрабатывают 3 раза активным C. После отгона в вакууме этанола и избытка эпихлоргидрина получают этиловый эфир N-(3-Cl-2-оксипропил)-N-(п-толуолсульфонил)-п-аминобензойной к-ты и используют его для дальнейших р-ций без очистки. Таким же способом получают метиловый эфир данной к-ты, а также *н*-бутиловый эфир N-(3-Cl-2-оксипропил)-N-(β-нафталинсульфонил)-п-аминобензойной к-ты и додециловый эфир N-(3-Cl-2-оксипропил)-N-(п-хлорбензолсульфонил)-п-аминобензойной к-ты. Пример 2. Для получения диэтилового эфира N'-[N-(3-Cl-2-оксипропил)-N-(п-толуолсульфонил)-п-аминобензоил]-глутаминовой к-ты смесь 2,85 *г* диэтилового эфира N'-[N-(п-толуолсульфонил)-п-аминобензоил]-глутаминовой к-ты и 1,1 *г* эпихлоргидрина встряхивают при 135°, прибавляют 2 капли C_5H_5N и продолжают встряхивать при 135° еще 5 мин. Избыток эпихлоргидрина отгоняют в вакууме. Таким же способом получают соответствующие диметиловый, диизобутиловый и дидодециловый эфиры замещ. глутаминовой к-ты. Взяв в р-цию соответственно эпибромгидрин или эпийодгидрин, получают соответствующие эфиры, содержащие Br или J, вместо Cl.
Л. Михельсон

22452 П. Терапевтически активные 1(3',4'-диоксифенил)-1-оксо- или 1-окси-2-аралкиламинопропаны. Кюльц (Verfahren zur Herstellung von therapeutisch wirksamen 1-(3',4'-Dioxyphenyl)-1-oxo-oder-1-oxy-2-aralkylaminopropanen. Külz Fritz) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Пат. ФРГ 942513, 3.05.56

Указанные терапевтически активные 1-оксисоединения ф-лы $(OH)_2C_6H_3CHOHCH(CH_3)NHRC_6H_5$ (А) и соответствующие им 1-оксосоединения ф-лы (Б), в которых R — 2-валентный углеводородный остаток предпочтительно с 2—6 атомами C, получают, отщепляя фенилметильные остатки и восстанавливая CO-группу в фенилметильных эфирах кетонов Б каталитич. гидрированием в присутствии палладиевого катализатора в одной операции, и другими методами. Пример. 3,6 *г* хлоргидрата 1-(3',4'-дибензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанола-(1) с т. пл. 210—211° в 30 *мл* CH_3OH встряхивают с 0,5 *г* 10%-ного катализатора $Pd/BaSO_4$ при ~ 20° и атмосферном давлении при пропускании H_2. Через 50 мин. поглощается 2 моля водорода и гидрирование прекращается. Фильтруют без доступа воздуха для отделения катализатора, упаривают фильтрат в вакууме и обрабатывают эфиром. Выкристаллизовывается хлоргидрат 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанола-(1), т. пл. 165—166° (из CH_3OH + эф.). Для получения исходного в-ва для вышеописанной р-ции 4,5 *г* хлоргидрата 1-(3',4'-дибензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-1-оксопропана суспендируют в 150 *мл* метанола, содержащего 0,75 *г* диэтиламина; встряхивают с 0,3 *г* PtO и H_2; при этом через 2 часа поглощается точно 1 моль водорода. Отфильтровывают от катализатора, упаривают в вакууме и обрабатывают остаток 2 н. HCl-кислотой, из которой выкристаллизовывается требуемый хлоргидрат с т. пл. 210—211°. Описано получение хлоргидратов 1-(3',4'-дибензилоксифенил)-2-(α-метилфенилбутиламино)-пропанола-(1), т. пл. 158—159°; 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(α-метил-δ-фенилбутиламино)-пропанола-(1), т. пл. 172—174°; 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанона; 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанона-(1); 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанона-(1); 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(γ-метил-δ-фенилбутиламино)-пропанона-(1); 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-пропанона; 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанола-(1); 1-(3',4'-диоксифенил)2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-пропанола-(1); хлоргидрат 1-(3',4'-диоксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-пропанола-(1), т. пл. 148—150°.
Л. Михельсон

22453 П. Расщепление DL-*трео*-**1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 на оптически активные антиподы.** Каррара (Verfahren zur Trennung von DL-threo-1-*p*-nitrophenyl-2-amino-1,3-propandiol in seine optisch aktiven Antipoden. Carrara Gino) [Lepetit S. ö. A.]. Пат. ФРГ 943946, 7.06.56

Концентрированный кипящий р-р DL-*трео*-формы 1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (I) и эквимолекулярное кол-во D-винной к-ты в метаноле (II) кипятят короткое время и отфильтровывают кислый D-тартрат L-*трео*-I, который, по желанию, перекристаллизовывают из воды и обработкой щелочами превращают в основание L-*трео*-I; выкристаллизовывающийся при долгом стоянии из метанольного фильтрата кислый D-тартрат D-*трео*-I обработкой щелочами превращают в D-*трео*-I. 10 *г* DL-*трео*-I растворяют в 80 *мл* II, нагревают до кипения, прибавляют горячий р-р 7 *г* D-винной к-ты в 70 *мл* II, после нескольких минут кипячения выпадает кислый D-тартрат L-*трео*-I, который быстро отфильтровывают (т. пл. 189—190°, выход 13 *г*) и перекристаллизовывают из равного объема воды, т. пл. 191—193°, $[\alpha]^{25}D$ 3,96° ($c = 5\%$ в H_2O); продукт отфильтровывают, растворяют в небольшом кол-ве воды, р-р подщелачивают NaOH, свободное основание L-*трео*-I (7,5 *г*) экстрагируют этилацетатом, экстракты упаривают и получают продукт с т. пл. 164—165°. $[\alpha]^{25}D$ — −27,1° ($c = 5\%$ в воде). При долгом стоянии метанольного маточника выпадает кислый D-тартрат D-*трео*-I, т. пл. 168—169°, $[\alpha]^{25}D + 25{,}5°$ ($c = 5\%$ в воде). Выпариванием остающегося маточника получают неизмененное DL-основание. Выход L-*трео*-I ~ 75%.

Ю. Вендельштейн

22454 П. Получение N-алкил- и N-аралкил-1-(*м*-оксифенил)-2-аминобутанолов-(1) (Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl- und N-Aralkly-1-(*m*-oxyphenyl)-2-amino-butanolen-1) [Troponwerke Dinklage & Co.]. Пат. ФРГ 945244, 5.07.56

Для получения соединений общей ф-лы: *м*-OH—$C_6H_4CH(OH)CH(NHRX)CH_2CH_3$ (X — H, C_6H_5; R — алкил с 1—5 атомами C) эфиры общей ф-лы *м*-R′O—$C_6H_4CH(OH)CH(NHRX)CH_2CH_3$ (R′ — CH_3, C_6H_5-CH_2) обычными методами переводят в OH-соединение, или же конденсируют 1-(*м*-оксифенил)-2-аминобутанол с альдегидами или кетонами с одновременным каталитич. гидрированием, или же соединения ф-лы *м*-NH_2-$C_6H_4CH(OH)CH(NHRX)CH_2CH_3$ диазотируют и затем кипячением переводят в OH-соединения, или же гидрируют соединения ф-лы *м*-OH-C_6H_4COCH-(NHRX)CH_2CH_3. Растворяют в 100 *мл* CH_3OH 7,5 *г* хлоргидрата 1-(*м*-бензилоксифенил)- 2-(β-фенилэтиламино)-бутанола-(1) (I), т. пл. 157° и гидрируют с 2 *г* 2%-ного Pd/$BaSO_4$, отделяют катализатор, упаривают р-р и осаждают кристаллич. хлоргидрат 1-(*м*-оксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-бутанола-1 (II), т. пл. 222°. Исходный хлоргидрат получают бензилированием *м*-оксибутирофенона, бромированием *м*-бензилоксибутирофенона, т. пл. 35°, р-цией бромсоединения с 2 молями β-фенилэтиламина, и переводом образовавшегося 1-(*м*-бензилоксифенил)-2-(β-фенилэтиламино)-бутанона, т. пл. 163—166°, гидрированием в I. Растворяют 3,5 *г* монохлоргидрата 1-(*м*-аминофенил)-2-(α-метил-β-фенилпропиламино)-бутанола-(1) (III), т. пл. 215—216°, в 20 *мл* 2 н. HCl и диазотируют рассчитанным кол-вом KNO_3 при 0—3°, выдерживают 15 мин. при 0° и нагревают при 50°; через 5 мин. выделяется хлоргидрат 1-(*м*-оксифенил)-2-(α-метил-β-фенилпропиламино)-бутанола-(1) (IV), который очищают осаждением из спирта эфиром; т. пл. 244—247°. Для получения III бромируют *м*-нитробутирофенон, т. пл. 63°, и конденсируют с 2 молями 1-фенил-3-аминобутана в 1-(*м*-нитрофенил)-2-(α-метил-β-фенилпропиламино)-бутанон, т-ра плавления хлоргидрата 207°, который гидрируют с PtO_2 в III. Основание 1-(*м*-оксифенил)-2-(α-метил)-β-фенилпропиламино)-бутанона (V), выделенное из хлоргидрата с т. пл. 157°, гидрируют в CH_3OH над PtO_2 и получают стереометр IV с т-рой плавления хлоргидрата 173—175°, аналогично из хлоргидрата стереомера V с т. пл. 75° получают IV с т. пл. 244—247°. Р-р 4,3 *г* хлоргидрата 1-(*м*-оксифенил)-2-аминобутанола-(1), т. пл. 233—235°, в 50 *мл* CH_3OH смешивают с 2,4 *г* $C_6H_5CH_2CHO$ и 1,4 *г* $(C_2H_5)_2NH$ гидрируют над 0,2 *г* PtO_2. Получают после обработки II, т. пл. 220—222°. Полученные в-ва способствуют кровообращению и оказывают респираторное действие.

О. Магидсон

22455 П. Способ получения бициклогептил- или бициклогептениламинов. Клафен (Verfahren zur Herstellung von Bicycloheptyl- bzw. Bicycloheptenylaminen. Klavehn Wilfrid) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 945391, 5.07.56

Для получения указанных в-в общей ф-лы R^1CH_2CH-$(NR^3R^4)R^4$, где R^1 — бициклогептильный или -гептенильный остаток, который в качестве заместителя может иметь низкомолекулярный алкил или группу OH; R^2 — H, алкил или алкенил; R^3 и R^4 — H или насыщ. или ненасыщ. алкил-, циклоалкил-, аралкил-, циклоалкилзамещенный алкильный или бициклоалкильный остаток, или образующий с N гетероциклич. остаток, обрабатывают бициклически замещ. алкилгалоидсодержащий продукт общей ф-лы $R^1CH_2CH(Г)R^2$ (Г — галоид, R^1 и R^2 — как указано выше), аммиаком, первич. или вторич. аминами, или конденсируют бициклически замещ. карбонильные соединения R^1CH_2-COR_2^2 с аммиаком, первичными или вторичными аминами с одновременным восстановлением. Приведены также другие варианты получения. 20,3 *г* 2-Br-1-(бицикло-[2,2,1]-гептил-2)-этана и 56,7 *г* анилина 3 часа нагревают в трубке при 120—130°; избыток анилина отгоняют, остаток растворяют в разб. HCl-к-те. Выпадает хлоргидрат 2-анилидо-1-[бицикло-(2,2,1)-гептил-2]-этана. Кристаллизуется, т. пл. 170° (из ацетон-петр. эф.), выход 75%. Получены хлоргидраты: 2-диэтиламино-1-(бицикло-[2,2,1]-гептил-2)-этана, т. пл. 153° (бицикло-[2,2,1] = I); 2-амино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-этана, т. пл. 251°; 2-метиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-этана, т. пл. 164°; 2-диметиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-этана, т. пл. 248°; 2-амино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 135°; 2-метиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 113° (с 0,5 моля кристалл. воды 89°); 2-метиламино-1-(I-гептил-2)-пропана, т. пл. 101°; 2-диметиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана; 2-циклогексиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 240°; 2-(Δ^5-I-гептенил-2)-метиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 236°; 2-аллилметиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 112°; 2-метиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-этана, т. пл. 206°; 2-пиперидин-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-этана, т. пл. 247°; 2-метиламино-1-(I-гептил-2)-пропана; 2-аллиламино-1-(I-гептил-2)-пропана, т. пл. 124°; 2-метиламино-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 135°; 2-изопропиламино-1-(Δ^5-I-гептенил-2)-пропана, т. пл. 173°; 2-изобутиламино-(Δ^5-I-2)-пропана, т. пл. 166°; 2-метиламино-1-(Δ^5-I-2)-бутана, т. пл. 152°, 4-метиламино-5-(Δ^5-I-гептенил-2)-2-метилпентана, т. пл. 167°.

Л. Михельсон

22456 П. Способ получения N-окисей галоидозамещенных циклоалифатических третичных аминов. Исидатэ, Сакураи (環狀脂肪族第3級アミンハロゲン置換體—N—オキシドの製造法. 石館守三, 櫻井欽夫) [財團法人藥理研究會, Дзайдан ходзин якури кэнкюкай]. Японск. пат. 6118, 31.08.55

N-окиси галоидозамещ. циклоалифатич. третичных аминов получают окислением перекисью органич. к-ты циклоалифатич. третичных аминов, содержащих галоидалкильный остаток при 1 или 2 атомах N, 28,4 *г*

дихлоргидрата N,N'-*бис*-(β-хлорэтил)-пиперазина (I) растворяют в 60 *мл* воды, прибавляют 105 *г* $NaHCO_3$ и при перемешивании в течение 15 мин. при 25° приливают к смеси 105 *г* $NaHCO_3$ и 1600 *мл* 0,25 н. водн. р-ра CH_3COOOH, размешивают 15 мин., подкисляют конц-HCl до кислой р-ции на конго, упаривают досуха на водяной бане при ~40° в вакууме, прибавляют 50 *мл* ацетона, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток извлекают горячим спиртом и прибавлением эфира выделяют 24 *г* осадка, который растворяют в воде и прибавлением конц. HCl выделяют 10 *г* дихлоргидрата диокиси-I, иглы, т. пл. 220—222° (разл.). Аналогично из 18,6 *г* хлоргидрата N-(β-хлорэтил)-морфолина (II) в 15 *мл* воды, 88 *г* $NaHCO_3$ и 1250 *мл* 0,25 н. CH_3COOOH получают 13 *г* хлоргидрата окиси-II, пластинки, т. пл. 146—148° (разл.). 2,84 *г* дихлоргидрата I и 6,72 *г* $NaHCO_3$ растворяют в 200 *мл* воды и приливают в течение 15 мин. при 25° при перемешивании 200 *мл* 0,2 н. C_6H_5COOOH в $CHCl_3$, $CHCl_3$-слой отделяют, водн. слой подкисляют конц. HCl и аналогично выделяют 1 *г* дихлоргидрата диокиси-I. Аналогично из 1,86 *г* хлоргидрата II, 5,05 *г* $NaHCO_3$, 200 *мл* воды и 100 *мл* 0,2 н. C_6H_5COOOH в $CHCl_3$ получают 1,1 *г* хлоргидрата окиси-II. С. Петрова

22457 П. Способ получения α-(*o*-хлорфенил)-α-метилсукцинимидов (Fremgangsmåde til fremstilling af α-(*o*-klorfenyl)α-metylsuccinimider) [Parke, Davis & Co.] Дат. пат. 79773, 29.08.55

Имеющие терапевтич. значение в-ва общей ф-лы o-$ClC_6H_4C(CH_3)\cdot CON(R)\cdot COCH_2$ (R—H или CH_3) получают р-цией α-(*o*-хлорфенил)-α-метилянтарной к-ты (I) или ангидрида I с ≥ 1 *экв* NH_3 или CH_3NH_2 (II) и нагреванием полученного промежуточного продукта при 100—350° (лучше при 190—210°). NH_3 или II лучше применять в избытке. 14 *г* I постепенно прибавляют к 20 *мл* конц. р-ра NH_3, воду и избыток NH_3 отгоняют до т-ры остатка 200° (прекращение выделения NH_3). Остаток растворяют в миним. кол-ве абс. спирта, р-р обрабатывают углем и фильтруют. Охлаждением фильтрата выделяют α-(*o*-хлорфенил)-α-метилсукцинимид, т. пл. 152—155°, выход 79%. 9 *г* I постепенно прибавляют к 15 *мл* 40%-ного водн. р-ра II, воду и избыток II отгоняют до т-ры остатка 200°. Остаток кристаллизуют из абс. спирта, получают N-метил-α-(*o*-хлорфенил)-α-метилсукцинимид, т. пл. 122°, выход 74%. 10 *г* ангидрида I постепенно прибавляют к 10 *мл* конц. водн. NH_3, воду и избыток NH_3 отгоняют. Остаток выдерживают 15—60 мин. при 210° (до прекращения выделения NH_3), растворяют в абс. спирте и обрабатывают углем. Охлаждением фильтрата выделяют α-(*o*-хлорфенил)-α-метилсукцинимид, т. пл. 153—155°, выход 82%. Б. Фабричный

22458 П. Способ получения производных алкилениминохинонов. Гаусс, Петерсен, Домаг (Verfahren zur Herstellung von Alkyleniminochinonderivaten. Gauss Walter, Petersen Siegfried, Domagk Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 943166, 16.08.56

Обладающие способностью задерживать развитие опухолевых клеток производные алкилениминохинонов

III

нов получают р-цией галоид-α,β-алкилениминохинона с щел. соединениями спиртов, меркаптанов, фенолов или тиофенолов. П р и м е р. К р-ру 57,5 *г* металлич. Na в 2 *л* CH_3OH прибавляют 259 *г* неочищ. 2,5-дихлор-3,6-*бис*-(этиленимино)-бензохинона-(1,4) и перемешивают смесь около 100 час. при ~ 20°. Продукт р-ции отсасывают, промывают CH_3OH, водой, снова CH_3OH и сушат на воздухе. Получают 206 *г* красно-коричневого кристаллич. продукта с т-рой разложения 190,5—192,5°. Его перекристаллизовывают из 12-кратного кол-ва ацетата гликольмонометилового эфира и получают 175 *г* 2,5-диметокси-3,6-*бис*-(этиленимино)-бензохинона-(1,4) с т. разл. 192,5°. Описано также подробно получение: 2,5-диэтокси-I, т. пл. 137—138° [I = 3,6-*бис*-(этиленимино)-бензохинон-(1,4)] 2,5-ди-*н*-пропокси-I, т. пл. 101,5—102,5°; 2,5-ди-*н*-бутокси-I, т. пл. 84,5—85,5°; 2,5-ди-(β-метокси-этокси)-I, т. пл. 78,5—79,5°; 2,5-ди-(β-этокси-этокси)-I, т. пл. 78,5°; 2,5-ди-этилмеркапто-I, т. пл. 133—133,5°; 2,5-ди-бензилмеркапто-I, т. пл. 155,5°; 2-этокси-3-этилениминонафтохинон-(1,4), т. пл. 66—66,5°, [3-этилениминонафтохинон-(1,4) = II]; 2-этилмеркапто-II, т. пл. 84,5—85°; 2-бензилмеркапто-II, т. пл. 67—67,5°; соединение ф-лы (III), т. пл. 189,5—190,5°; 2,5-ди-(β-диэтиламиноэтилмеркапто)-I, т. пл. 75—76°; 2,5-ди(β-диметиламиноэтокси)-I, т. пл. 60,5—61,5°; 2-метилмеркапто-II, т. пл. 90,5—91°; 2,5-ди-метилмеркапто-I, т. пл. 164,5—165°; 2,5-диэтокси-3,6-*бис*-(2-метилэтиленимино)-бензохинон-(1,4, т. пл. 126,5—127°; 2,5-диэтилмеркапто-3,6-*бис*-(2-метилэтиленимино)-бензохинон-(1,4), т. пл. 121—121,5°; 2,5-ди-фенилмеркапто-I, т. пл. 179°; 2,5-ди-*n*-метоксифенилмеркапто-I, т. пл. 172,5—173 5°; 2-фенокси-3-этилениминонафтохинон-(1,4). Л. Михельсон

22459 П. Способ получения 7-окси-3-метилфталида. Хории, Окумура (7- ヒドロキシ -3- メチルフタリドの製造法. 堀井善一, 奥村健太郎) [田邊製薬株式會社, Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4032, 14.06.55; 7077; 7078; 3.10.55

Пат. 4032. 7-Окси-3-метилфталид (I) получают из метилового эфира 2-ацетиламино-6-ацетилбензойной к-ты (II) восстановлением Na-амальгамой до 7-ацетиламино-3-метилфталида (III), гидролизом ацетильного остатка с образованием 7-амино-3-метилфталида (IV) и, наконец, заменой аминогруппы на оксигруппу через диазореакцию. Смесь 4 *г* метилового эфира 2-амино-6-ацетилбензойной к-ты (V; к-та = VI), 4,4 *мл* лед. CH_3COOH и 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 50°, после 30 мин. стояния прибавляют 30 *мл* воды, через 30 мин. отгоняют в вакууме воду, остаток разбавляют 15 *мл* воды и после 16 час. стояния выделяют 2,8 *г* II, т. пл. 87—88°. Маточный р-р упаривают, остаток извлекают этилацетатом, промывают водой, сушат Na_2SO_4 и удалением р-рителя дополнительно выделяют 1,1 *г* II, общий выход II 80%. 1,1 *г* II суспендируют в 30 *мл* воды в несколько приемов прибавляют 45 *г* 3%-ной Na-амальгамы, через 16 час. осадок растворяется, отделяют Hg, подкисляют 30%-ной HCl до слабокислой р-ции, охлаждают до 0° и отфильтровывают 0,7 *г* III, выход 73%, т. пл. 106—107° (из петр. эф.). К 1,6 *г* III прибавляют 30 *мл* 10%-ной HCl, кипятят 30 мин., прибавляют активированный уголь и кипятят 10 мин., по охлаждении фильтруют и нейтрализуют 20%-ным р-ром NaOH до слабокислой р-ции, прибавляют насыщ. водн. р-р $NaHCO_3$ до pH 8 и отделяют кристаллизующееся масло, получают 0,96 *г* IV, выход 76%, т. пл. 76—76,5° (из петр. эф.). 0,487 *г* IV при нагревании растворяют в 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4, охлаждают и диазотируют при 0°—2° р-ром 0,21 *г* 98%-ного $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, после 10 мин. стояния диазораствор приливают при 92—95° к 50 *мл* кипящей 1%-ной водн. H_2SO_4, кипятят 15 мин., прибавляют активированный уголь, фильтруют горячим, охлаждают фильтрат и после 16 час. стояния отфильтровывают 0,34 *г* I + $1H_2O$, выход 62%, т. пл. 109—110° (из петр. эф. или CH_3OH); динитропроизводное, т. пл. 188—189°; ацетильное производное, т. пл. 89—90°.

Пат. 7077. I получают восстановлением VI или ее алкильных эфиров Na-амальгамой до IV и последующей заменой аминогруппы на оксигруппу через диазореакцию. 0,3 *г* VI суспендируют в 15 *мл* воды, прибавляют в несколько приемов 7 *г* 3%-ной Na-амальгамы, после 16 час. стояния отделяют водн. жидкость, при охлаждении подкисляют 10%-ной HCl, а затем нейтр-цией 10%-ным р-ром NaOH до pH 8 выделяют 0,11 *г* IV, выход 40%, т. пл. 76—76,5°. Из IV аналогично указанному выше получают I + $1H_2O$, выход 62%, т. пл. 110—112°. 0,3 *г* V (т. пл. 62—64°) суспендируют в 15 *мл* воды и аналогичным восстановлением 17 *г* 3%-ной Na-амальгамы получают 0,098 *г* IV, выход 39%.

Пат. 7078. I получают диазотированием VI или ее алкильных эфиров, обменом диазогруппы на оксигруппу и, в случае необходимости, гидролизом эфирной группы, после чего полученную 6-окси-2-ацетилбензойную к-ту (VII) восстанавливают Na-амальгамой. 1,8 *г* VI при нагревании растворяют в 10%-ной H_2SO_4, охлаждают до 0°, диазотируют при т-ре от —5 до 0° прибавлением р-ра 0,7 *г* 98%-ного $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, соль диазония отфильтровывают при —5°, растворяют при 0° и после 10 мин. стояния приливают к 60 *мл* кипящего 1%-ного р-ра H_2SO_4, прибавляют активированный уголь, кипятят 10 мин., охлаждают, фильтруют и высаливанием фильтрата выделяют после стояния кристаллы с т. пл. 103—105°. Их извлекают 30 *мл*, а затем 20 *мл* этилацетата, экстракт промывают 5%-ным водн. р-ром $NaHCO_3$, органич. слой сушат Na_2SO_4 и отгонкой р-рителя выделяют 0,42 *г* *м*-оксиацетофенона, т. пл. 92—94°. Водн. слой подкисляют HCl (к-той), насыщают NaCl и извлекают этилацетатом, сушат $CaCl_2$ и отгонкой р-рителя выделяют 0,02 *г* VII, выход 51%, т. пл. 140—145°. 5,8 *г* V при нагревании растворяют в 90 *мл* 10%-ной H_2SO_4, диазотируют при т-ре от —5 до 0° р-ром 2,15 *г* 98%-ного $NaNO_2$ в 20 *мл* воды, после 10 мин. стояния в течение ~15 мин. приливают к 100 *мл* кипящего 1%-ного р-ра H_2SO_4 и кипятят 10 мин., фильтруют, охлаждают, насыщают NaCl и 3 раза извлекают этилацетатом, экстракт промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и разделяют слои. Органич. слой сушат Na_2SO_4 и перегонкой выделяют 2,2 *г* метилового эфира VII, т. кип. 141—144°/5 *мм*. Водн. слой насыщают NaCl и фильтруют, по охлаждении нейтр-цией фильтрата до слабокислой р-ции выделяют продукт с т. пл. 102—103° (после кристаллизации из воды, т. пл. 104—106°); его извлекают этилацетатом, экстракт сушат $CaCl_2$ и отгонкой р-рителя выделяют 2,15 *г* VII, выход 40%. 1 *г* метилового эфира VII гидролизуют в течение 1 часа при 100° 60 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, фильтруют, фильтрат нейтрализуют HCl (к-той) до кислой р-ции, высаливают NaCl кристаллы, которые извлекают 100 *мл* эфира, экстракт промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и выделяют из экстракта 0,5 *г* VII, т. пл. 143—144,5°. 0,3 *г* VII суспендируют в 15 *мл* воды, прибавляют 17 *г* 3%-ной Na-амальгамы и оставляют стоять 16 час., р-р фильтруют, подкисляют HCl (к-той) до слабокислой р-ции и выделяют 0,18 *г* I, выход 59%. С. Петрова

22460 П. **Способ получения 6-амино-3-метилфталида.** Хории, Ямамура (6-アミノ-3-メチル. フタリドの製造法. 堀井善一, 山村雄一). Японск. пат. 6116, 31.08.55

6-амино-3-метилфталид (I), обладающий антисептич. действием, получают каталитич. восстановлением H_2 6-нитро-3-метилфталида (II) в среде лед. CH_3COOH в присутствии Pt-катализатора или скелетного Ni. К р-ру 1 *г* II в 10 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,15 *г* скелетного Ni и восстанавливают H_2 при 20° и нормальном давлении, в течение ~6 час. поглощается ~350 *мл* H_2, катализатор отфильтровывают, из фильтрата в вакууме при 60—80° на водяной бане отгоняют р-ритель и остаток, застывающий при трении стеклянной палочкой, кристаллизуют из 40%-ного спирта, получают 0,65 *г* I, выход 75,5%, желтоватые иглы, т. пл. 126—127°. К р-ру 9 *г* II в 100 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,05 *г* PtO_2 и при 20° и нормальном давлении восстанавливают H_2, в течение 40—50 мин. поглощается 2930 *мл* H_2, катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают на водяной бане при 80—100 *мм* рт. ст. до 20 *мл*, прибавляют 10%-ный р-р NaOH до щел. р-ции и извлекают эфиром, экстракт сушат, отгоняют р-ритель и кристаллизацией остатка из спирта выделяют 6,5 *г* I, выход 85,5%. С. Петрова

22461 П. **Способ получения лактонов (2-кето-8-окси-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусной кислоты и ее замещенных.** Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно (2-ケト-8-ハイドロキシ-10-メチル-2,3,4,5,6,7,8,10-オクタハイドロナフチル-(7)-酢酸ラクトン及びその置換體の製造法. 阿部泰夫, 春川忠二, 石川尙, 三木卓一, 角正夫) [武田藥品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5223, 21.08.54

Аналоги сантонина общей ф-лы (I) (R и R' — H или алкил; У — H, карбоксильная группа или ее функциональные производные) получают обработкой сложных

I

эфиров (2-кето-8-галоид-10-метил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-уксусных к-т и их замещ. с образованием лактонной связи за счет атома галоида в положении 8 и карбоксильной группы в положении 11. 2 *г* метилового эфира DL-α-(2-кето-8-бром-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты [изомерная форма A = (II), т. пл. 61°; получен бромированием метилового эфира DL-α-(2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты] растворяют в 20 *мл* лед. CH_3COOH, прибавляют 3 *г* Ag-ацетата, перемешивают 20 час. при ~20° до окончания р-ции, отфильтровывают AgBr и избыток Ag-ацетата, из фильтрата в вакууме отгоняют CH_3COOH, остаток извлекают эфиром, экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат Na_2SO_4, эфир отгоняют, кристаллич. остаток обрабатывают небольшим кол-вом эфира и отфильтровывают 1 *г* лактона DL-α-(2-кето-8-окси-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (изомерная форма A, (III) = DL-3,4-дигидросантонин A) палочки, т. пл. 87° (из эф.-петр. эф.). Аналогично из диэтилового эфира (2-кето-1,10-диметил-8-бром-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-т, Ag-ацетата и лед. CH_3COOH получают лактон этилового эфира (2-кето-1,10-диметил-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты, т. пл. 110° (из петр. эф.). 1,9 *г* II растворяют в 50 *мл* смеси эфира с диоксаном (1 : 1), прибавляют Ag_2O, полученную из 7 *г* $AgNO_3$, перемешивают 5 час. при 50°, отфильтровывают Ag-соединения, отгоняют р-ритель и отфильтровывают 0,9 *г* III. С. Петрова

22462 П. **Способ получения лактонов (2-кето-3-галоид-8-окси-10-алкил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-малоновой кислоты и ее замещенных.** Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога (2-ケト-3-ハロゲノ-8-ハイドロキシ-10-アルキル-2.3.4.6.7.8 9.10-オクタハイドロナフチル-(7)-マロン酸ラクトン及びその置換體の製造法. 阿部泰夫, 春川忠二, 石川尙, 三木卓一, 角正夫, 栂正) [武田藥品工業株式會社, Такэда якухин, когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5173, 27.07.55

Промежуточные продукты для получения аналогов сантонина общей ф-лы (см. пред. реф.), содержащие галоид в положении 3, получают методами, изложен-

ными в пред. реф. 5,9 *г* (2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (т. пл. 190°, разл.) суспендируют в 300 *мл* эфира, приливают по 3 капли р-р 6,4 *г* Br_2 в 70 *мл* лед. CH_3COOH при ~ 20°, нагревают 15 мин. при 30° до исчезновения окраски Br_2. Отгоняют в вакууме эфир, прибавляют 500 *мл* воды и отфильтровывают 1,7 *г* кристаллич. лактона (2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты, т. пл. 188° (разл., из CH_3OH). К эфирному р-ру 6,2 *г* моноэтилового эфира (2-кето-1,10-диметил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты (т. пл. 154°) при ~ 20° по каплям приливают р-р 6,4 *г* Br_2 в 70 *мл* лед. CH_3COOH, отгоняют в вакууме эфир, разбавляют водой и полученное масло извлекают эфиром. Эфирный экстракт сушат, упаривают и отфильтровывают 2,1 *г* лактона моноэтилового эфира (2-кето-1,10-диметил-3-бром-8-окси-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метилмалоновой к-ты, т. пл. 185° (разл., из CH_3OH). С. Петрова

22463 П. Производные кумарина и способ их получения (Coumarin derivatives and process for the manufacture of these derivatives) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 734823, 10.08.55

Патентуются производные кумарина общей ф-лы (I) (R — алкил с ⩽ 3 атомами C) получают конденсацией производных щел. металлов соответствующих диэфиров [(4-хлорфенил)-алкилметил]-малоновой к-ты,

HO — CH(R)C_6H_4Cl-*n* (I)

у которых этерифицирующая группа является низшим алкилом, с хлорангидридом ацетилсалициловой к-ты и нагреванием полученного диэфира [1(4′-хлорфенил)-алкил]-(2-ацетоксибензоил)-малоновой к-ты с кислыми или основными средствами (напр., алкоголятами щел. металлов) с образованием 3-[1′-(4″-хлорфенил)-алкил]-4-оксикумарина. Диэтиловый эфир [1-(4′-хлорфенил)-пропил]-малоновой к-ты превращают в Na-соединение, которое обрабатывают хлорангидридом ацетилсалициловой к-ты и полученную реакционную смесь нагревают с CH_3ONa с образованием [1′-(4″-хлорфенил)-пропил]-4-оксикумарина. Диалкиловые эфиры [1-(4′-хлорфенил)-алкил]-малоновой к-ты, в частности диэтиловый эфир [1-(4′-хлорфенил)-пропил]-малоновой к-ты получают р-цией *n*-хлорбензальдегида с бромистым алкил-Mg, заменой оксигруппы в полученном карбиноле на атом галоида (напр., р-цией с PBr_3) и конденсацией галоидопроизводного с эфиром малоновой к-ты или его соединением со щел. металлом. В. Уфимцев

22464 П. Способ получения замещенных 2-иминотиазолидинов. Альберт (Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Iminothiazolidinen. Albert Walter) [Knoll Akt.-Ges. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 944551, 21.06.56

В доп. к пат. ФРГ 942027 (см. РЖХим, 1958, 9040) нагревают замещен. аминоалкоголи ф-лы RCH(OH)CH(R′)NHR″ (R-арил, R′ и R″ — алкилы) или их соли вместо тиомочевины с NH_4CNS. Нагревают 1,5 часа 10,1 *г* хлоргидрата *dl*-эфедрина с 17,2 *г* NH_4CNS при 200—210°. По охлаждении размешивают с водой и выделяют 7 *г* (53%) роданистой соли 2-амино-3,4-диметил-5-фенилтиазолидина, т. пл. 192°. О. Магидсон

22465 П. 5,5-Дипиридил-(2′)-гидантоины. Зегер, Котлер (Verfahren zur Herstellung von 5,5-Dipyridyl-(2)-hydantoinen. Seger Ernst, Kottler August) [Dr. Karl Thomae G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945510, 12.07.56

Обладающие противосудорожным действием 5,5-дипиридил-(2′)-гидантионы общей ф-лы (α-$C_5H_4N)_2$-CNR′CXNRCO (R — H, замещ. алкил, арил, аралкил, циклоалкил или гетероцикл; R′ — H, ацил; X — O, S) получают конденсацией в присутствии щелочи или алкоголята в инертном р-рителе α-пиридила (I) с замещ. или незамещ. мочевиной (II) и тиомочевиной (III). Полученный гидантоин может затем быть замещен по N. В кипящий р-р 25 *г* Na в 3 *л* абс. спирта прибавляют 60 *г* II, а затем 120 *г* I. Через 30 мин. кипячения отгоняют бо́льшую часть спирта и по охлаждении прибавляют 2%-ный объем воды, немного CH_3COONa, фильтруют и насыщают CO_2. Выпадает 5,5-дипиридил-(2′)-гидантоин (ДПГ), т. пл. 260° (из CH_3OH). Выход 80 *г*. Аналогично из 8 *г* Na, 26 *г* CH_3-II и 40 *г* I и кипячения в течение 1 часа получают 40 *г* 3-CH_3-ДПГ, т. пл. 195° (из CH_3OH); из Na, C_4H_9-II и I — 3-C_4H_9-ДПГ, т. пл. 124—125°; из Na, циклогексил-II и I 3-циклогексил-ДПГ, т. пл. 172—173°; из Na, C_6H_5-II и I 3-фенил-ДПГ, т. пл. 208°; из этилата Na, бензил-II и I 3-бензил-ДПГ, т. пл. 158—159°. Кипятят 10 *г* ДПГ в 100 *мл* CH_3COOH 4 часа. Получают 1-ацетил-ДПГ, т. пл. 237—238°. В 300 *мл* ацетона кипятят 12 *г* ДПГ с 10 *г* K_2CO_3 и 6 *г* $(CH_3)_2SO_4$, выделяют 10 *г* 3-метил-ДПГ. К горячему р-ру 28 *г* CH_3ONa в 1,5 *л* CH_3OH прибавляют 38 *г* III, а затем 60 *г* I. Через 30 мин. разбавляют равным объемом воды, фильтруют и нейтрализуют CH_3COOH. Выделяют 83 *г* 5,5-дипиридил-(2′)-2-тиогидантоина (ДПТГ), т. пл. 255°. Далее описаны: 3-метил-ДПТГ, т. пл. 193—194°; 3-аллил-ДПТГ, т. пл. 196—197°; 3-фенил-ДПТГ, т. пл. 240°; 3-бензил-ДПТГ, т. пл. 198—200°; 3-циклогексил-ДПТГ, т. пл. 217—218°. О. Магидсон

22466 П. Способ получения алкилированных диоксопиперидинов. Луц, Фрик (Verfahren zur Herstellung von alkylierten Dioxopiperidinen. Lutz August-Hans, Frick Heinrich) [Hoffmann La Roche & Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 946540, 2.08.56

Названные соединения общей ф-лы COCH(CH_3)CH_2N(R)COC(R′)(R″) (I) (R — H или CH_3, R′ и R″ — низшие алкилы) получают обработкой 2,4-диоксо-3,3-диалкилпиперидина (II) или его N-метилпроизводного (III) эфиром муравьиной к-ты — CHOOR‴ (IV) в присутствии щел. металла и восстановлением полученных 5-оксиметилен-II (V) или 5-оксиметилен-III (VI) в I. Превращение V и VI в I может быть осуществлено также через промежуточную стадию 5-амино-, 5-алкиламино- и 5-диалкиламино-(VII) — метиленпроизводных II и III. К 24 *г* Na, распыленного в 100 *мл* абс. C_6H_6, прибавляют при 25—28° смесь 150 *г* IV, где R‴ — CH_3, 165 *г* II (R′ = R″ = C_2H_5) и 900 *мл* абс. C_6H_6, размешивают 12 час., обрабатывают 200 *мл* 0,6 н. р-ра NaOH и водн. слой подкисляют на конго 35%-ной HCl; получают с хорошим выходом V, где R′ = R″ = C_2H_5 (Va), т. пл. 140—141° (из $CHCl_3$ — петр. эфир). Аналогично получают V, где R′ = R″ = н-C_3H_7; R‴ — CH_3, Na распылен в $C_6H_6CH_3$ (Vб), т. пл. 103—105°; где R′ и R″ — CH_3 и C_2H_5; R^3 — C_2H_5 (Vв); VI, где R‴ — CH_3, R′ = R″ = CH_3 (VIa), т. пл. 111—112°. Смесь 39,4 *г* Va и 27 *г* $(C_4H_9)_2NH$ нагревают под давлением при 150°; получают VII, где R′ = R″ = C_2H_5, диалкил при N = $(C_4H_9)_2$ (VIIa), т. пл. 77° (из петр. эф.). Р-р 5 *г* Va в 25 *мл* CH_3OH гидрируют над 2 *г* скелетного Ni при 120° и 100 *ати* до поглощения 2 молей H_2; получают I (R=H, R′=R″=C_2H_5) (Ia), выход 90%, т. кип. 178—185°/16 *мм*, т. пл. 74—75°. Аналогично получают другие I (указаны R, R′, R″, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): H, *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 90, —, 107 (из C_6H_6 — петр. эф.); CH_3, CH_3, CH_3, 95, 143/12, —; H, CH_3, C_2H_5, 95, 172—175/19, 97—98 (из петр. эф.). Р-р 31 *г* VIIa в 150 *мл* спирта и 6 *г* лед. CH_3COOH

гидрируют над 10 *г* скелетного Ni при 120° и 100 *ати*; получают Ia, выход 90%. А. Травин

22467 П. **3,4,5,6-тетрагидропиримидиновые и имидазолиновые местные анестетики.** Сайнерхолм, Фост, Сахун (3,4,5,6-tetrahydropyrimidine and imidazoline local anesthetics. Synerholm Martin E., Faust John A., Sahyun Melville) [Sahyun Laboratories]. Пат. США 2733244, 31.01.56

Соединения общей ф-лы: *n*-$HRNC_6H_4C{=}N{-}(CH_2)n{-}NH$ (кольцо) (R — H, низший алкил, *n* = 2—3) получают нагреванием эфиров соответствующей *n*-аминобензойной к-ты с этилен- или триметилендиамином или же нагреванием *n*-аминобензонитрила (I), или его алкиламиноаналогов с моно-*n*-толуолсульфонатом этилен-(II) или триметилендиамина (III) до 175—200°. Для получения *n*-(*н*-бутиламино)-бензонитрила (IV) кипятят смесь 23,6 *г* I, 27,4 *г* *н*-бутилбромида и 26,5 *г* безводн. Na_2CO_3 ~ 4,5 часа в интервале т-р 90—160°. По охлаждении разбавляют водой, извлекают эфиром. Выход IV 14,6 *г* (42%), т. кип. 167—170°/2 *мм*, т. пл. 48—49°. Таким же образом приготовляют 4-метиламино-, 4-этиламин-, 4-пропиламин-, 4-пентиламин-, 4-гексиламинобензонитрилы. Нагревают смесь 17,7 *г* I и 37 *г* II 2 часа до 200—210°, пока не прекратится выделение NH_3; растворяют в 175 *мл* кипящей воды и обесцвечивают углем. Выделяют 42 *г* (83%) *n*-толуолсульфоната 2-(*n*-аминофенил)-имидазолина, т. пл. 212—213°; выделенное из него основание дает моногидрат, т. пл. 94—96°, который при 1—2 *мм* перегоняют (200—220° в бане), безводн. основание гигроскопично, т. пл. 146—148; битартрат-дигидрат, т. пл. 206—207°; его 1%-ный р-р имеет pH 3,7; фосфат, т. пл. 277—284°. Смесь 5,2 *г* IV и 7 *г* II нагревают 190—210° 2 часа. Плав растворяют в разб. HCl-к-те, обесцвечивают углем и выделяют основание, перекристаллизовывают из изопропанол-петр. эф. и переводят в хлоргидрат, выход 2,1 *г* (28%) хлоргидрата 2-*n*-(*н*-бутиламино)-фенилимидазолина, т. пл. 229—231°. Аналогично из 8,7 *г* IV и 12,6 *г* III и 2,2 *г* основания III при нагревании 190—210° получают 3,1 *г* *n*-толуолсульфоната 2-*n*-(*н*-бутиламино)-фенил-3,4,5,6-тетрагидропиримидина, т. пл. 161—162°, дихлоргидрат, т. пл. 202—204°. О. Магидсон

22468 П. **Пиразолидины** (Pyrazolidines) [Geigy Ak.-G., J. R.]. Англ. пат. 727405, 30.03.55

Патентуется способ получения 3,5-диоксопиразолидинов (ДП) ф-лы $C_6H_5NCOCH(R)CONC_6H_5$ (кольцо), где R — радикал, содержащий O- или S-атом, отделенный от пиразолидинового кольца алифатич. цепью $C_1 - C_4$. Общее число членов радикала R ⩽ 10, включая гетероатом и фенильный остаток. Напр., при нагревании β-метилмеркаптоэтилмалонового эфира, гидразобензола и C_2H_5ONa в C_2H_5OH образуется 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-(β-метилмеркаптоэтил)-пиразолидин. Аналогично из β-метоксиэтилмалонового эфира образуется 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-(β-метоксиэтил)-пиразолидин. 1,2-дифенил-3,5-диоксопиразолидин нагревают с $C_2H_5OCH_2CHO$ в спирту в присутствии скелетного Ni в атмосфере H_2 (20 *ат*), при этом получают 1,2-дифенил-3,5-диоксо-4-этоксиэтилпиразолидин. Указаны ДП, в которых R — β-*н*- или -*изо*-пропил-, фенил-, *n*-толил-, *о,n*-диметилфенил-, *n*-хлорфенил- или -этилмеркаптоэтил, γ-фенилмеркаптопропил, δ-фенилмеркаптобутил, или β-*н*-пропокси-, -*n*-бутокси- или -феноксиэтил. ДП обладают анальгетич. и антипиретич. свойствами. В. Смит

22469 П. **Способ получения гетеродиазолов.** Эйнсуэрт (Process for production of heterodiazoles. Ainsworth Cameron) [Eli Lilly and Co.]. Пат. США 2733245, 31.01.56

Гетеродиазолы общей ф-лы $RC{=}N{-}N{=}C(R'){-}X$ (кольцо) (R — незамещ. или замещ. арил или гетероциклич. арил, химически инертный к действию орто-эфиров; R′ — H или алкил, преимущественно с 1—8 атомами C; X — O или S) получают нагреванием гидразидов к-т общей ф-лы $R{-}C({=}X){-}NHNH_2$ с орто-эфирами общей ф-лы $R' - C(OR'')_3$ (R″ — алкил, преимущественно с 1—8 атомами C). Р-цию проводят при т-ре > 80° (100—200°). Смесь 30 *г* гидразида бензойной к-ты и 200 *г* этилортоформиата (I) умеренно кипятят 15 час., испаряют в вакууме избыток I и спирт и перегонкой выделяют 30 *г* 2-фенилоксадиазола-1,3,4, т. кип. 125°/5 *мм*, т. пл. ~ 34°. Аналогично из 7 *г* гидразида изоникотиновой к-ты и 25 *г* этил-ортопропионата получают 6,1 *г* 2-этил-5-(пиридил-4)-оксадиазола-1,3,4, т. кип. 130—140°/1 *мм*, т. пл. ~50—52°; из 2 *г* тионобензгидразида и 10 *г* I (кипячение, 24 часа) — 2-фенилтиадиазол-1,3,4, т. кип. 115°/0,1 *мм*, т. пл. ~ 40°. Аналогично получены следующие 2-замещ. оксадиазолы-1,3,4 (указаны заместители в положениях 2 и 5, выход в процентах, т. пл. в °C или т. кип. в °C/ *мм*): 2-(*о*-метоксифенил), 80, 47—49; 2-(*n*-хлорфенил), 78, 134; 2-(*n*-нитрофенил), 78, 156—157; 2-(пиридил-4), 82, 120—121; 2-(пиридил-3), 68, 75; 2-(пиридил-2), 60, 115; 2-(нафтил-1), 63, 65; 2-фенил-5-метил, 68, 67; 2-фенил-5-этил, 81, 105/0,1; 2-(*о*-метоксифенил)-5-этил, 78, 135/0,05; 2-(*n*-хлорфенил)-5-этил, 87, 93; 2-(*n*-нитрофенил,)-5-этил, 91, 133—134; 2-(нафтил-1)-5-этил, 80, 160/0,1; 2-(пиридил-4)-5-этил, 70, 50—52; а также *n*-фенилен-*бис*-(2-оксадиазол-1,3,4), 92, 275, и 2-фенил-5-метилтиадиазол-1,3,4, 35, 103—105. Полученные соединения обладают снотворным действием. В. Уфимцев

22470 П. **Галоидированные производные 8-оксихинолина.** Беркхолтер (Verfahren zur Herstellung von halogenierten 8-Oxychinolinverbindungen. Burckhalter Joseph Harold) [Parke, Davis & Co.]. Пат. ФРГ 944854, 28.06.56

Имеющие в положении 5 галоид (в частности Cl) 8-оксихинолины, содержащие группировку R′R″N (R′ и R″ — одинаковые или различные низшие алкилы или оксиалкилы, или же насыщ. гетероциклы, особенно пиперидино-, морфолино- и пирролидино-остатки) в положении 7, получают р-цией галоидо-8-оксихинолина с CH_2O и амином ф-лы R′R″NH или его солью, или с продуктом конденсации указанного амина с CH_2O. Процесс проводят в алкогольной среде при кипении. Кипятят 30 мин. смесь 0,8 *г* 5-хлор-8-оксихинолина (I), 1,35 *г* параформальдегида (II) и 5 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ (III) в 500 *мл* спирта, охлаждают, фильтруют, отгоняют спирт, остаток растворяют в безводн. эфире и насыщением HCl выделяют 74% дихлоргидрата 5-хлор-7-диэтиламинометил-8-оксихинолина (IV), т. пл. 197—198° с разл. Из р-ра в воде IV-основание выделяют Na_2CO_3, извлекают эфиром, сушат K_2CO_3 и насыщают HBr, получают дибр мгидрат; аналогично приготовляют фосфат. (В последующем 8-оксихинолин-ОХ). Из смеси 4,5 *г* I, 1,2 *г* II и 2,1 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ в 100 *мл* спирта кипячением 3 часа получают 84% монохлоргидрата 5-хлор-7-диметиламинометил-ОХ, т. пл. 232—234° с разложением. Аналогично образуются монохлоргидраты следующих ОХ: 5-хлор-7-пиперидинометил, т. пл. 222—224° и 5-хлор-7-морфолинометил. Описаны также следующие дихлоргидраты-ОХ: 5-хлор-7-[этил-(β-оксиэтил)-аминометил], т. пл. 180—182° с разложением; 5-хлор-7-(ди-*н*-пропиламинометил); 5-хлор-7-(ди-*н*-бутиламинометил)-; 5-бром-7-диэтиламинометил-, т. пл. 197—198°; полугидрат 6-хлор-7-пиперидинометил, т. пл. 198—199°; 5-хлор-7-пирролидинометил-; 6-хлор-7-диэтиламинометил-; 5-фтор-7-диэтиламинометил-(основа-

ние, т. пл. 78—80°); дибромгидрат 5-бром-7-(метилэтиламинометил)-; монохлоргидрат 6-хлор-7-диметиламинометил. Средства против амебной дизентерии, особенно 5-хлорпроизводные. О. Магидсон

22471 П. **Четвертичные аммониевые соли *бис*-тетрагидроизохинолил-(1)-производных. Нейбенхауэр** (Bis-tetrahydro-1-isoquinolyl quaternary ammonium salts. Nabenhauer Fred P.) [Smith Kline & French Lab.]. Пат. США 2744901, 8.05.56

Указанные в-ва ф-лы (I) (R^1, R^2 и R^3 — CH_3O или OH, R^4 — CH_3 или C_2H_5, R^5 — полиметиленовый радикал с 4—12 С, 1,4-фенилен или *п*-ксилилен, X — Cl, B, J, CH_3SO_4 или $C_2H_5SO_4$) обладают курареподобным действием. Суспензию 5 *г* дихлоргидрата рацемич. *бис*-(6,7-диметокси- 1,2,3,4-тетрагидроизохинолил-1)-бутана (II, основание) в 100 *мл* воды подщелачивают 5 *мл* 40%-ного р-ра NaOH, прибавляют 15 *мл* 85%-ной HCOOH и 10 *мл* 37%-ного формалина, кипятят ~30 мин. до прекращения выделения CO_2, прибавляют избыток 40%-ного р-ра NaOH, извлекают теплым C_6H_6 и вытяжку после высушивания упаривают; полученный неочищ. N,N'-диметил-II растворяют в 50 *мл* спирта и оставляют на некоторое время стоять с 5 *мл* CH_3J; получают рацемич. I (R^1, R^2 — CH_3O, R^3 — H, R^4 — CH_3, R^5 — $(CH_2)_4$, X — J) (Ia), т. пл. 268—269° (из воды). Аналогично из дихлоргидратов рацемич. или оптически активных соединений типа II, отличающихся от последнего значением R^5 или замещением бензольного цикла, получают следующие рацемич. или оптически активные I (указаны R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, т-ра плавления рацемата, т-ра плавления менее растворимого стереоизомера, т-ра плавления более растворимого стереоизомера в °C): CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_6$, J (Iб), —, 241—242, 230—232; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_7$, J, —, 174—175, 177—178; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_8$, J (Iв), —, 237—239, 241—242; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_3$, J, 300—302, —, —; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_5$, J (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, H, C_2H_5, $(CH_2)_8$, J (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, CH_2, J (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, $(CH_2)_8$, CH_3SO_4 (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, CH_3O, CH_3, $(CH_2)_8$, J (Iг) (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, 1,4-C_6H_4, J (рацемат), —, —, —; CH_3O, H, H, C_2H_5, $(CH_2)_6$, Br (рацемат), —, —, —; CH_3O, CH_3O, H, CH_3, 1,4-$CH_2C_6H_4CH_2$, J, 250—253, —, —. Смесь Ia с конц. HJ, содержащей небольшое кол-во фосфорноватистой к-ты, кипятят 30 мин. до прекращения выделения CH_3J и по охлаждении прибавляют *изо*-C_3H_7OH; получают I ($R^1 = R^2 =$ OH, R^3 — H, R^4 — CH_3, R^5 — $(CH_2)_4$, X — J). Аналогично из Iб с т. пл. 241—242°, Iв с т. пл. 237—239° и рацемич. Iв получают соответственно I ($R^1 = R^2$ — OH, R^3 — H, R^4 — CH_3, R^5 — $(CH_2)_6$, X — J), I ($R^1 = R^2$ — OH, R^3 — H, R^4 — CH_3, R^5 — $(CH_2)_8$, X — J), т. пл. 250—252°, и I ($R^1 = R^2 = R^3$ — OH, R^4 — CH_3, R^5 — $(CH_2)_8$, X — J). А. Травин

22472 П. **Способ получения алкалоидов из листьев лекарственных растений. Шинске, Штейн** (Verfahren zur Gewinnung von Alkaloiden aus Blattdrogen. Schinske Horst, Stein Alfred). Пат. ГДР 11732, 5.06.56

Для избежания образования эмульсий при извлечении алкалоидов р-рителями, не смешивающимися (PH) с водой (напр., хлф.) полученные экстракты обрабатывают р-рителем, смешивающимся (PC) с водой, подкисляют смесь и разделяют добавлением воды; или же перколируют PC с водой (напр., CH_3OH), экстракт обрабатывают PH с водой (напр., $CHCl_2CHCl_2$), подкисляют и разделяют водой; можно также извлекать смесью PC и PH с водой, напр. $CH_3OH + CHCl_3$, экстракт подкислять и разделять водой. Так 1 *кг* листьев дурмана исчерпывающе перколируют 5 *л* аммиачного CH_3OH, смешивают перколят с $^1/_5$ объема CCl_4, подкисляют HCl и при перемешивании прибавляют $^2/_3$ объема воды, по разделении нижний слой, содержащий хлорофилл, удаляют, а верхний подщелачивают и извлекают из него хлф. чистый гиосциамин. При аналогичной обработке 20 *кг* листьев *Datura Metel* 120 *л* аммиачного метанола выпадают маслянистые основания, дающие хороший выход бромгидрата скополамина. О. Магидсон

22473 П. **Способ получения легко эмульгируемого формиата хинина. Мисава, Ногами** (乳化し易きキノホルムの製造法. 三澤敬義, 野上壽). Японск. пат. 8198, 11.12.54

9 ч. формиата хинина и 1 ч. карбоксиметилцеллюлозы смешивают с 6—7 ч. воды, сушат при 100° и измельчают в порошок. Э. Тукачинская

22474 П. **Способ получения природных сердечных глюкозидов из *Boviea volubilis*. Цутаверн, Штелин, Шенк** (Verfahren zur Gewinnung der natürlichen herzwirksamen Glykoside aus Boviea volubilis. Zutavern Philipp, Stählin Ernst, Schenck Gerhard) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 942944, 9.05.56

Общую массу глюкозидов (I) из *Boviea volubilis* выделяют экстракцией метанолом (II) с последующим переведением в водн. р-р, извлечением из него I экстракцией уксусным эфиром (III), сушкой и упариванием эфира. Свежее растение предварительно обрабатывают безводн. II для осаждения ферментов, жидкую часть отделяют фильтрованием, остаток еще раз исчерпывающе экстрагируют на холоду с помощью II. Выделенные I очищают обработкой не смешивающимися с водой органич. р-рителями, затем, растворив в спирте, снова высаживают одним из упомянутых р-рителей. В качестве варианта метода предложено водн. р-р I, перед экстракцией III подвергнуть предварительной очистке экстракцией одним из вышеупомянутых, не смешивающихся с водой р-рителей. Пример. 1 *кг* свежих луковиц *Boviea* превращают в тонкую кашеобразную массу в измельчающем аппарате с прибавлением 3 *кг* безводн. II, и 1 час сильно перемешивают. Затем р-р фильтруют, остаток 3—4 раза обрабатывают трехкратным кол-вом по весу II и снова отделяют до тех пор, пока 5 *мл* после упаривания не дадут остатка, не дающего положительной р-ции Келлера — Килиани. Объединенные вытяжки II упаривают в вакууме до 1 *л* и по добавлении 1 *л* воды вновь упаривают до 1 *л*. Не содержащий II и почти прозрачный водн. экстракт несколько раз встряхивают с равными объемами III до отсутствия у остатка от упаривания (2 *мл*) указанной р-ции. Для этого требуется встряхивать со свежими порциями III 10—15 раз. Этот процесс экстракции с помощью III можно производить также путем перфорации водн. экстракта с помощью III; при этом для предохранения I следует вести работу в вакууме или в атмосфере N_2. Объединенные III-экстракты осторожно упаривают до 1 *л*, сушат над $CaCl_2$, отсасывают, промывают основательно безводн. III, и фильтрат упаривают в вакууме. После сушки остатка в вакууме остается красно-коричневый остаток, который освобождают от липоидных в-в, растирая многократно с 2—3-кратным кол-вом гексана; при этом экстракт превращается в рыхлый светло-коричневый порошок. Для дальнейшей очистки смесь I растворяют в 8-кратном кол-ве абс. спирта, р-р фильтруют и тонкой струей при перемешивании

ливают в 30%-кратный объем дибутилового эфира; при этом почти бесцветным выпадает 85% порошка I. Осадок отсасывают, промывают дибутиловым эфиром и сушат в вакууме. При упаривании спиртово-дибутилэфирного р-ра выпадает еще 5% I. Выход 3 *г*. Активность смеси I составляет 1,6—1,7 млн. ме/*г*.

Л. Михельсон

22475 П. **Выделение и (или) очистка протовератрина из чемерицы.** Брукер (Recovery and/or purification of protoveratrine from Veratrum album. Brooker Robert M.) [Allied Lab. Inc.]. Пат. США 2720520; 2720521; 2720522; 11.10.55,

Выделение протовератрина (I) из смеси алкалоидов (A) чемерицы (Ч), плохо растворимых в эфире (II), проводят по пат. 2720520 экстракцией измельченных корней Ч бензолом, подщелоченным NH_4OH. Бензольный р-р А экстрагируют водн. р-ром CH_3COOH, экстракт подщелачивают и обрабатывают бензолом; бензольный экстракт упаривают досуха. Сухой остаток экстрагируют II. В остатке получают I вместе с другими трудно растворимыми в II А. Смесь обрабатывают ацетоном, в котором растворяются все А, кроме I, который выделяют в чистом виде. По пат. 2720521 вначале поступают так же, как в вышеописанном пат. 2720520, но упарив бензольный р-р досуха, проэкстрагировав остаток II и получив нерастворимый в II остаток, обрабатывают смесь этих А *н*-бутилхлоридом, растворяющим все А, кроме I, который таким образом выделяют в чистом виде. По пат. 2720522 поступают, как описано в вышеприведенных патентах, но полученный остаток смеси А после упаривания бензольного р-ра досуха растворяют в горячем *н*-бутилхлориде, исключив экстракцию II, и из р-ра выделяют I.

Л. Михельсон

22476 П. **Способ получения производных витамина B_1.** Мацукава Кавасаки (新規ビタミンB1誘導體の製造法. 松川泰三, 川崎弌) [武田薬品工業株式會社, Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8422, 21.12.54

Производные витамина B_1 получают ацилированием гомовитамина B_1 (I) или его сложных эфиров или S-ацилированием тиолов производных I или его сложных эфиров. 1 ч. хлоргидрата I растворяют в 7 ч. воды, прибавляют 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH, насыщают NaCl и при перемешивании по каплям приливают 1 ч. $(CH_3CO)_2O$ с одновременным прибавлением р-ра NaOH до щел. р-ции. При этом выделяется вскоре затвердевающее масло, его отфильтровывают и кристаллизацией из смеси C_6H_6 с петр. эфиром выделяют 0,8 ч. диацетилпроизводного I ф-лы $R—CH_2—N(CHO)—C(CH_3)=C(SCOCH_3)(CH_2CH_2OCOCH_3)$, R — 2-этил-4-амино-5-пиримидил, палочки, т. пл. 113—114° (разл.). 1 ч. хлоргидрата I растворяют в 15 ч. воды, прибавляют 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH, при перемешивании приливают по каплям 1 ч. C_6H_5COCl с одновременным прибавлением NaOH до щел. р-ции, масло отделяют, извлекают этилацетатом, промывают водой и сушат Na_2SO_4, этилацетат удаляют в вакууме и получают в остатке масло. Полученное масло растворяют в небольшом кол-ве спирта, прибавляют спирт. HCl и большое кол-во эфира, отфильтровывают и кристаллизацией из смеси спирта с эфиром выделяют 0,8 ч. хлоргидрата дибензоильного производного I ф-лы $R—CH_2—N(CHO)—C(CH_3)=C(SCOC_6H_5)(CH_2CH_2OCOC_6H_5)$, палочки, т. пл. 171—173° (разл.).

С. Петрова

22477 П. **Гидрированные формилптерины** (Hydrogenated formyl pterins) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 733130, 6.07.55

Патентуются 5,6,7,8-тетрагидро-5-формилптероилглутаминовая к-та (I), ее щел. соли и способ их получения, заключающийся в нагревании со щелочами р-ра щел. солей соответствующего 5,6,7,8-тетрагидро-10-формилптерина. После нагревания р-р нейтрализуют, обрабатывают адсорбентом из группы активированных силикатов (напр. силикатом Mg), отделяют силикат, фильтрат подкисляют до pH 4 и выделившуюся I поглощают на угле; последний обрабатывают спирт. р-ром NH_3.

А. Травин

22478 П. **Производные стильбэстрола и их получение** (Stilbestrol derivatives and preparation thereof) [Asta-Werke A. G. Chemische Fabrik]. Англ. пат. 732286, 22.06.55

Патентуются фосфорные эфиры диэтилстильбэстрола (I), водорастворимые соли I и способ их получения. Моно- или дифосфорные эфиры получают взаимодействием диэтилстильбэстрола соответственно с 1 или 2 молями $POCl_3$, предпочтительно при т-ре кипения, в присутствии органич. основания (напр. пиридина), кол-во которого должно быть достаточным для связывания образующегося при р-ции HCl. Очистку I производят через их аддукты с эфиром, которые разлагают нагреванием в вакууме. Для получения Na-солей р-ры I в NaOH осаждают органич. р-рителем (напр. ацетоном) или р-ры I в абс. спирте обрабатывают натрием.

А. Травин

22479 П. **Получение стеринов.** Миллер, Берри (Production of sterols. Miller Sidney E., Berry Charles Manly) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2729655, 3.01.56

Предложен способ получения стеринов из животных или растительных жиров и, особенно, продуктов их переработки. Исходный материал подвергают омылению, смесь жирных к-т этерифицируют метиловым спиртом, реакционную смесь (или остаток после отгонки метиловых эфиров) растворяют в петр. эфире или дихлорэтане и из р-ра выделяют стерины в виде гидратов или нерастворимых комплексов. Смесь 200 *г* остатка, полученного после отгонки жирных к-т из омыленного соевого масла, 22 *г* 97%-ного NaOH и 400 *мл* CH_3OH кипятят 2,5 часа, прибавляют 54 *г* H_2SO_4 и 200 *мл* CH_3OH, кипятят 2,25 часа, обрабатывают по охлаждении 700 *мл* воды, извлекают петр. эфиром, вытяжку промывают водой и упаривают; получают 204 *г* продукта, который обрабатывают одним из описанных ниже способов: 1) р-р 50 *г* продукта в 50 *мл* теплого петр. эфира обрабатывают 2,5 *мл* воды и охлаждают до 5°; получают 4,6 *г* кристаллич. в-ва, которое очищают кристаллизацией из *изо*-C_3H_7OH; выход очищ. стеринов 3,7 *г*, т. пл. 134—136°; 2) р-р 40 *г* продукта в 35 *г* дихлорэтана обрабатывают при 60—70° суспензией щавелевой к-ты в 50 *г* дихлорэтана; при охлаждении получают комплексное соединение, которое разлагают кипячением с водой; выход очищ. стеринов 3,6 *г* (из *изо*-$C_3H_7OH—H_2O$); 3) 100 *г* продукта перегоняют при 20—35 *мм*; получают 44,5 *г* дистиллята и 54 *г* остатка; из последнего описанными выше двумя способами выделяют стерины.

А. Травин

22480 П. **Выделение стеринов.** Берри, Миллер (Isolation of sterols. Berry Charles Manly, Miller Sidney E.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2729656, 3.01.56

Предложен способ выделения стеринов из животных или растительных масел и, особенно, из продуктов их переработки. Исходный материал кипятят с NaOH или KOH в среде абс. CH_3OH и из кристаллич. массы, выпадающей при охлаждении, дихлорэтаном или ацетоном извлекают стерины. Смесь 701 *г* остатка, полученного после отгонки жирных к-т из омыленного соевого масла, 75 *г* NaOH и 960 *г* абс. CH_3OH кипятят до полного омыления; часть реакционной смеси, соответствующую 100 *г* исходного материала, разбавляют CH_3OH до соотношения 4 : 1 (по весу) и оставляют на несколько часов при $\sim 20°$; получают 27 *г* кристаллич. смеси, которую отделяют фильтра-

цией для удаления CH_3OH, высушивают при 60° и извлекают дихлорэтаном (100 *г* × 5); к экстракту прибавляют несколько миллилитров воды и охлаждают до 5°; получают 7,1 *г* стеринов, т. пл. 135—137°. Приведены еще 4 примера. Отмечено некоторое преимущество применения KOH вместо NaOH. А. Травин

22481 П. **(3-кето-21-окси-4,9(11),17(20)-прегнатриен и его эфиры. Хогг, Билл III, Линкольн** (3-Keto-21-hydroxy-4,9(11), 17(20)-pregnatriene and esters thereof. Hogg John A., Beal Philip III, Lincoln Frank H., Jr) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2707711, 3.05.55

1,03 *г* 3-этиленкеталя метилового эфира 3,11-диоксо-4,17(20)-прегнадиен-21-овой к-ты растворяют в 25 *мл* C_6H_6 и добавляют 35 *мл* абс. эфира. Этот р-р при перемешивании добавляют по каплям к 1 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. спирта, смесь нагревают с обратным холодильником в течение 1 часа, добавляют при перемешивании 50 *мл* 6 н. HCl (по каплям), нагревают с обратным холодильником 1 час, энергично перемешивая, и охлаждают, отделяют органич. слой, водн. слой экстрагируют эфиром, соединяют органич. слой с эфирным экстрактом, отгоняют эфир и добавочное кол-во C_6H_6, чтобы высушить оставшийся р-р, полученный концентрат хроматографируют из 10%-ного $(CH_3)_2CO$-*н*-C_6H_{14}, на фуллеровой земле; выход 3-кето-21-окси-4,9(11),17(20)-прегнатриена, составляет 0,633 *г*, т. пл. 142—143°, $[\alpha]^{23}D$ 154° [$(CH_3)_2CO$]; 21-ацетат, т. пл. 107—108°. Э. Тукачинская

22482 П. **Способ получения адренокортикотропного гормонального препарата** (Method of obtaining adrenocorticotropic hormone preparation) [Armour & Co.]. Англ. пат. 738543, 12.10.55

Патентуется способ получения адренокортикотропного гормонального препарата повышенной активности из белковой смеси активных и неактивных компонентов посредством избирательной адсорбции на катионообменной смоле карбоксильного типа. Исходным материалом может служить экстракт питуитарной железы, который растворяют или суспендируют в спирте, диоксане, этиленгликоле, ацетоне, изопропаноле или лучше в воде и пропускают через колонку с амберлитом XE-97 или IRC-50. Активные фракции, поглощенные на катионите, вымывают из последнего буферным р-ром при pH 8—9 и > 10 и подвергают лиофильной сушке. А. Травин

22483 П. **Антибиотик** (Antibiotics) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 735543, 24.08.55

Новый антибиотик хартрейзин (I) получают выращиванием при 20—30° (предпочтительно при 24—28°) и pH 6—8 в течение 3—6 дней *Streptomyces chartreusis* NRRL-2287 или его разновидности в питательной, предпочтительно водн. среде, в аэробных условиях глубинным способом. Питательная среда состоит из углеводов (глицерина, крахмала и сахаров), органич. азота (напр., жидкости от вымачивания зерна, муки бобов сои, дробленого овса или их смесей, мочевины, мясного экстракта, пептона), в-в, способствующих росту (напр., бродильной жидкости, дрожжей), минер. солей (напр., NaCl, $MgSO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ и KNO_3), буферов (напр., $CaCO_3$ или NaH_2PO_4), устраняющих пену в-в. Экстракцию I проводят из культуральной жидкости, из таковой, освобожденной от мицелия или из мицелия, причем клетки микроорганизма можно разрушать перед экстракцией нагреванием с водой до 60° в течение 10 мин. или же механич. или хим. путем. В качестве р-рителей указаны спирты (напр., CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH), кетоны (напр., ацетон, метилэтилкетон и диэтилкетон), хлорированные углеводороды (напр., хлористый метилен и хлф.; предпочтительно пользоваться хлф. или ацетоном). Вследствие способности I задерживать рост грампозитивных бактерий его применяют также для предохранения кожи от инфекции и для дезинфекции семян, фруктов, текстильных изделий, бумаги и т. п. В виде свободной к-ты I представляет собой слабую к-ту, мало растворимую в воде; щел. соли I и соли I с аминами получают прибавлением соответствующей щелочи к р-ру I в ацетоне; растворимость Na-соли I в воде ~20 *мг/мл*; т. пл. гидрата I ~180°; мол. в 357; полосы поглощения суспензии гидрата I в жидком петролатуме в ИК-свете имеют следующие частоты в $см^{-1}$: 3540—3435, 1738—1720, 1700, 1635, 1612, 1588, 1500 и 1376. Даны спектры поглощения в УФ-свете. Ю. Вендельштейн

22484 П. **Антибиотики** (Antibiotics) [Pfizer & Co., Inc., C.]. Англ. пат. 732150, 22.06.55

Патентуется получение карбомицина (I) посредством аэробного глубинного выращивания *Streptomyces halstedii* NRRL-2331 (или его мутанта) на водн. питательной среде, содержащей углеводы (сахар, крахмал, глицерин, кукурузная мука), азотистые в-ва (казеин или продукты его ферментативного расщепления, соевая мука, мука земляного ореха или хлопковых семян, пшеничная клейковина, лактальбумин, триптон), ростовые в-ва (экстракт дрожжей, растворимые части барды, продукты ферментации мелассы), минер. соли (NaCl, фосфат K, $NaNO_3$, $MgSO_4$, следы Cu, Zn и Fe), буферные в-ва ($CaCO_3$) и пеногасители (растительные масла). Условия ферментации: pH 7, т-ра 24—30°, продолжительность 1—4 дня. Выделение I из культуральной жидкости осуществляют посредством экстракции р-рителями или поглощения на активированном угле, который обрабатывают затем водн. р-рами к-т. Напр., ферментационную жидкость подкисляют до pH 3, фильтруют, фильтрат подщелачивают до pH 6,5 и извлекают метилизобутилкетоном; экстракт обрабатывают разб. р-ром H_2SO_4 (pH 2), кислую вытяжку промывают C_6H_6, подщелачивают до pH 6,5 и извлекают эфиром; полученный из эфирной вытяжки I очищают добавлением воды к его р-ру в ацетоне; т. пл. 217—218°, $[\alpha]D$ —55° ($c = 1\%$ в $CHCl_3$). I растворим в несмешивающихся с водой р-рителях и мало — в воде. А. Травин

22485 П. **Способ получения четвертичных эфиров ряда пенициллина. Мюктер, Янсен** (Verfahren zur Herstellung von quaternären Estern der Penicillin-Reihe. Mückter Heinrich, Jansen Erich) [Chemie Grunenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946448, 2.08.56

В доп. к пат. ФРГ 935128 (РЖХим, 1957, 5957) патентуется получение четвертичн. эфиров ряда пенициллина (I) общей ф-лы $RCOOCH_2CH_2N(CH_3)_2R'R''$ (R — остаток I, лишенный COOH, R′ — алкил с 2–5 атомами C и R″ — кислотный остаток). Патентуемые соединения кумулируются в печени и желчи. Примеры, 40,5 *г* β-диметиламиноэтилового эфира I смешивают с 16 *г* C_2H_5J и оставляют на 2 дня в закрытом сосуде; непрореагировавший C_2H_5J удаляют в вакууме и получают кристаллич. массу кремового цвета, умеренно растворимую в воде и ацетоне, с активностью I 1000 ме/*мг*. Аналогично получен эфир I с йодистым диметиламилоксиэтиламмонием, который дольше сохраняется в желчи, чем эфир I с йодистым диметилдодецилоксиэтил аммонием. Ю. Вендельштейн

22486 П. **Способ получения кристаллических сернокислых солей дигидрострептомицина. Исобэ, Кода** (結晶ヂヒドロストレプマイシン硫酸鹽の製造法. 磯部甫, 甲田睦男) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 6899, 23.10.54

Кристаллическую сернокислую соль дигидрострептомицина (I) получают растворением I при 10—50° до насыщения в смеси 10—60% воды и 85—40% CH_3OH. 6,9 *г* технич. I растворяют до насыщения в

10 *мл* воды, прибавляют 50 *мл* 80%-ного CH_3OH, оставляют стоять 24 часа при 35°, кристаллы отделяют и обрабатывают абс. CH_3OH, получают 6,5 *г* безводн. кристаллич. I, выход 95%, т. разл. ~ 50°. 20 *мл* 20%-ного водн. р-ра I прибавляют к 100 *мл* 87%-ного CH_3OH, из 73%-ного CH_3OH выделяется I, содержащий 40% воды; его оставляют 12 час. стоять при 40°, выделяют кристаллич. I, который хорошо промывают CH_3OH, обрабатывают абс. CH_3OH и получают 3,8 *г* безводн. кристаллич. I, выход 95%. С. Петрова

22487 П. **Очистка солей стрептомицина или дигидрострептомицина. Кубо, Цуруми, Хоригути** (ストレプトマイシン塩又はジヒドロストレプトマイシン塩の精製法. 久保秀雄, 鶴見正夫, 堀口嘉夫) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 447, 29.01.54

Водный р-р стрептомицинсульфата (I), содержащий 700 ед. на 1 *мг*, обрабатывают р-ром [2,4 = $HO(H_2N)$-$C_6H_3COO]_2Ca$ в 50%-ном CH_3OH до прекращения образования $CaSO_4$. Р-р фильтруют, фильтрат обрабатывают большим кол-вом CH_3OH, осадок фильтруют, фильтрат обрабатывают H_2SO_4 до pH 4—5. В осадок выпадает I, содержащий 740 ед. на 1 *мг*. Р-р CH_3OH содержит 2,4-$HO(H_2N)C_6H_3COOH$. Е. Тукачинская

22488 П. **Комплексные соединения антибиотиков группы тетрациклина с цирконовыми солями оксикислот. Майкл, Питерсен, Локхарт** (Tetracycline antibiotic zirconium hydroxyacid complexes. Michel George Herman, Petersen Clifford Everett, Lockhart Merton Cooke) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2736735, 28.02.56

Патентуются комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии хлортетрациклина (I) и окситетрациклина (II) с Zr-солями α-оксикарбоновых к-т. Р-р 4 *г* δ-лактона глюконовой к-ты (III, к-та IV) в 50 *мл* дистил. воды подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH до pH 11,5, смешивают с р-ром 6,4 *г* $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 50 *мл* воды, подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH до pH 7,3, прибавляют 2,89 *г* хлоргидрата I (V), подщелачивают 20%-ным р-ром NaOH до pH 7,4, фильтруют, прибавляют к фильтрату 1 *л* ацетона, осадок отделяют, промывают 100 *мл* ацетона и высушивают при 40° в вакууме (~16 час.); получают комплексное соединение I с Zr-солью IV; выход 9,9 *г*. То же соединение получают при употреблении IV, вместо III. Описано получение комплексных соединений I и II с Zr-солью лимонной к-ты. Аналогично получают комплексные соединения с Zr-солями винной, молочной, яблочной, аскорбиновой, миндальной и пировиноградной к-т. В твердом виде препараты назначают для приема внутрь (в виде таблеток и капсул) или для наружного применения (в форме мази). Водн. р-ры препаратов применяют парентерально и per os. А. Травин

22489 П. **Усовершенствование способа получения ангидрохлортетрациклина и его солей с кислотами. Брошард, Крупка** (Perfectionnements au procédé de préparation de l'anhydrochlorotétracycline et de ses sels d'addition à des acides. Broschard Robert, Krupka George), [American Cyanamid Co.] Франц. пат. 1111525, 1.03.56

Патентуется способ получения ангидрохлортетрациклина (I), основанный на дегидратации хлортетрациклина (II) действием минер. к-т. Р-р 15 *г* II в 50 *мл* конц. HCl нагревают 10 мин. при ~ 100°, прибавляют 150 *мл* воды, отделяют центрифугированием осадок хлоргидрата I, растворяют его в 1,5 *л* воды, подщелачивают 6 н. р-ром NaOH до pH 5 и извлекают равным объёмом эфира, получают I, выход 10,5 *г*, т. пл. 220—235° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +16° (в целлосольве), вместо конц. HCl применяют эквивалентные кол-ва других минер. к-т (HBr, H_2SO_4, H_3PO_4), не обладающих сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами. А. Травин

22490 П. **Терапевтические препараты из неомицина, грамицидина и четвертичных аммониевых солей тонзиламина. Маст, Фанд** (Therapeutic compositions comprising neomycin, gramicidin and quaternary ammonium salt of thonzylamine. Mast George W., Fand Theodore I.) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2730483, 10.01.56

Патентуются составы для лечения порезов, ссадин, ран и внутренних полостей тела, состоящие из соли, напр., сульфата I; (I — неомицин), грамицидина (II) и четвертичной соли (ЧС) тонзиламина (III) (N-(2-пиримидил-N-(*n*-метоксибензил)-N',N'-диметилэтилендиамина) в качестве диспергирующего в-ва. ЧС III получают р-цией III с галоидалкилом с длинной цепью, напр., с цетил- или лаурилбромидом. Совместно применяемые I и II значительно более активны, (напр., против *Staphylococcus aureus*) в меньших конц-иях, чем применяемые порознь в более высоких конц-иях. Кроме I, II и ЧС III в составы могут входить вязкие носители, напр., глицерин или пропиленгликоль, водн. носители, забуференные до pH 6,1, сосудосуживающие в-ва, основания мазей и носители для супозиторий. Предложены следующие составы (в вес.%): а) сульфата I — 0,1—0,5, II — 0,001—0,01, хлоргидрата III — 0,5—5,0, хлоргидрата фенилэфрина — 0,1—0,5, ЧС III — 0,025—0,1 в водн. среде, забуференной фосфатным буфером до pH 6,1 (pH слизи носоглотки); б) сульфата I — 0,1—0,5, II — 0,001—0,1 и ЧС III 0,01—0,1, диспергированных в основании мази; в) хлоргидрата III — 0,5—5,0, сульфата I — 0,1—0,5, II — 0,001—0,01 и ЧС III 0,025—0,1 в смеси глицерина и пропиленгликоля (для лечения уха) и г) сульфата I — 0,1—0,5, II — 0,001—0,01 и ЧС III 0,01—0,1 в носителе для супозиторий. В примерах приведены рецептуры составов с изменениями в указанных выше пределах с применением консервирующих в-в (метил- и (или) пропил-*n*-оксибензоатов), гидрофильных и гидрофобных оснований мазей, связывающих гелеподобных носителей (гуммиарабика, траганта, смолы акации, метилцеллюлозы и алгината Na) и масла какао или моностеарата пропиленгликоля (для супозиторий). Ю. Вендельштейн

22491 П. **Способ получения средства против опухолей — калиомицина. Ямамото, Умэсава** (抗腫瘍物質カリオマイシンの製法. 山本正, 梅澤濱夫) [財團法人日本抗生物質學術協議會, Дзайдан ходзин нихон кансэй бусицу гакудзюцу кёгикай]. Японск. пат. 396, 26.01.55

Калиомицин (I) получают выращиванием *Streptomyces filamentosus* o-Kami et umezawa в питательной среде (ПС); последнюю при нейтр. или кислой р-ции отделяют от микроорганизмов и извлекают из нее I. В ПС, содержащей глюкозы 1%, мясного экстракта 0,5%, пептона 0,5% и NaCl 0,5%, при pH 7 и т-ре 26—28° в течение 72 час. разводят *S. filamentosus*, центрифугированием отделяют от микроорганизмов 170 *л* жидкости, которую при pH 2 извлекают 85 *л* бутилацетата. Экстракт упаривают при 50—60° в вакууме до сиропообразного состояния и извлекают 2 *л* C_6H_6, из бензольного р-ра удаляют в вакууме р-ритель, причем получают в остатке ~ 50 *мл* сиропа, содержащего I. При инъекции 1 *мл* этого сиропа белым мышам, зараженным раком Йосида, через 2—4 часа происходит разрушение опухолевых клеток; в результате ~ 50% мышей выжило. 5 *л* той же ПС, после 4 дней культивирования на ней *S. filamentosus*, извлекают 2,5 *л* этилацетата, отгоняют в вакууме этилацетат и остаток извлекают 200 *мл* петр. эфира, после отгонки р-рителя в вакууме получают 100 *мл* сиропа, содержащего I. С. Петрова

22492 П. Способ деполимеризации декстрана в нейтральной среде. Лилленшёльд, Вилленберг (Verfahren zum Abbau von Dextran in neutralem Medium. Lillienskiold Montagne von, Willenberg Werner), [Montagne von Lillienskiold]. Пат. ФРГ, кл. 30 h, 2/30. № 938209, 26.01.56

Деполимеризацию декстрана (Д) проводят в нейтр. водн. среде при ~ 120° (предпочтительно при 120—160°) под давлением и в присутствии нейтр. соли, предпочтительно NaCl, причем сырой Д перед обработкой подвергают набуханию в конц. р-ре соли. Патентуемый способ позволяет получать р-ры Д любой вязкости, не окрашенные продуктами окисления, не содержащие редуцирующих сахаров и выдерживающие стерилизацию без изменения степени полимеризации. Примеры: а) 100 *г* сырого Д дают набухать в р-ре 125 *г* NaCl в 400 *мл* воды, прибавляют 1,6 *л* воды, полученную массу нагревают 3 часа в автоклаве с мешалкой при 120° и получают фильтрат с относительной вязкостью (ОВ) 1,82 при общем содержании сухого в-ва (ССВ) 5,92%, соотв. 2,28% Д. Для отделения от NaCl переосаждают в спирте и получают Д с содержанием 12,3% NaCl и ОВ в водн. р-ре 3,33 при ССВ 6,07%, соотв. 5,32% Д; б) как а, но сначала несколько минут при 145°, затем 1 час при 130°, после чего нерастворенным осталось 4,7% загруженного Д; ОВ 1,62 при ССВ 5,68%, соотв. 2,21% Д; после осаждения в сп. получен р-р Д с ОВ 2,94 при 6,04% остатка (из них 0,19% NaCl); в) как а, но 1 час при 150—155° и получают очень подвижный р-р с ОВ (после фильтрования) 1,255 при 6,02%; после удаления главной массы NaCl ОВ 1,69 при ССВ 6,11%, из них 0,75% NaCl и 5,36% Д.

Ю. Вендельштейн

22493 П. Терапевтический препарат для приема внутрь (Therapeutic preparation for oral administration) [American Home Products Corp.]. Англ. пат. 721514, 5.01.55

Патентуется препарат для лечения атеросклероза, содержащий холин или его соли (одно- и трехзамещенный цитрат, хлоргидрат, битартрат), инозит и поверхностноактивные в-ва неионного (напр., полиоксиэтиленлаурат), анионного (напр., тетрадецилсульфат Na) или катионного (напр., бромистый лаурилтриметиламмоний) характера. Препараты применяются в форме капсул, которые, кроме главных ингредиентов, могут содержать также глицерин, сахар, сахарин, апельсинное масло и Na-соль бензойной или пропионовой к-ты.

А. Травин

22494 П. Светозащитная мазь. Энгельхард, Хальтер, Бретт (Lichtschutzsalbe. Engelhard Hermann, Halter Klaus, Brett Reinhart). Пат. ФРГ 919505, 25.10.54

В качестве в-в, поглощающих УФ-лучи, мазь содержит галоидированный (в частности, в пара-положении, предпочтительно бромом) бензил-α-пиридилдиметиламиноэтиламин (I) или его соль, а также *n*-аминосалициловую к-ту или ее соль, в том числе ее соль с I. Эти в-ва не вызывают раздражения кожи и, благодаря их местноанестетич. свойствам, оказывают одновременно болеутоляющее действие при ожогах. Действие мази усиливается при введении в нее небольших кол-в красителей, обычно применяемых в пудре для лица, напр. охры или ализаринового краплака.

Я. Кантор

22495 П. Индикатор для стерилизации облучением частицами с высокой энергией. Голдблит (Indicator for high energy radiation sterilizing processes. Goldblith Samuel A.). Пат. США 2738429, 13.03.56

Предложена упаковка (У), приспособленная для прохождения через подлежащее стерилизации лекарственное или другое в-во высокой лучистой энергии и имеющая штампованную метку на наружной стороне У, сделанную спец. индикатором (И), представляет собой композицию тетразолиевой соли с другими составными частями И-смеси. И, будучи подвергнут действию энергии в 100 000 *эв* в кол-ве > 10 000 фэр, превращается в четко-окрашенный вишнево-красный или пурпурный продукт, благодаря образованию краски формазанового типа, вследствие р-ции с продуктами ионизации воды под влиянием лучистой энергии. В примерах приведены составы бесцветных типографских чернильных штампов для указанной цели: 1) желтый декстрин (10 ч.), гуммиарабик (35), глицерин (20), вода (35), сантоцел С-мягкий силикагель (4), бензоат Na (2), дианизол-*бис*-дифенилтетразолийхлорид (0,25); 2) растворимый в воде поливиниловый спирт (30), глицерин (10), вода (70), бензоат Na (2), дианизол-*бис*-дифенилтетразолийхлорид (0,5).

Л. Михельсон

22496 П. Способ очистки препаратов для инъекций от жаровышающих веществ. Судзуки, Мидзугути (注射用藥劑の發熱性物質除去法. 鈴木周一, 水口純). Японск. пат. 7899, 29.11.54

Р-ры для инъекций с целью удаления жароповышающих в-в обрабатывают хлоранилом, бензохиноном, толухиноном, нафтохиноном, антрахиноном или другими производными хинонов. 1 *л* 20%-ного р-ра глюкозы нагревают с 5 *г* *n*-бензохинона, оставляют стоять 5 час. при 20°, прибавляют небольшое кол-во активированного угля и после фильтрования получают р-р, не содержащий жароповышающих в-в. К 1 *л* ~ 5%-ного р-ра Са-соли глюконовой к-ты (I) прибавляют 100 *г* ~ 1%-ного спирт. р-ра антрахинона и 10 *г* мела, перемешивают 8 час. при ~ 40—80°, по охлаждении фильтруют, после обесцвечивания активированным углем получают р-р чистой I, который вместе с мелом упаривают под вакуумом до значительного пересыщения, фильтруют горячим, охлаждают, вносят затравку кристаллов и через 1 день выделяют зернистые кристаллы очищ. I.

С. Петрова

22497 П. Светостойкий препарат витамина B_2 для инъекций. Яги (光に安定なビタミン B_2 注射液の製造. 八木千代光). Японск. пат. 8200, 11.12.54

Водный р-р, содержащий 100 *γ/мл* витамина B_2, обрабатывают птерином, напр. 100 *γ/мл* ксантоптерина, после чего прибавляют 0,85% NaCl.

Э. Тукачинская

22498 П. Способ приготовления стойких, активных растворов или суспензий антибиотических средств. Мюктер (Verfahren zur Herstellung von haltbaren und gut wirksamen Lösungen oder Suspensionen antibiotischer Mittel. Mückter Heinrich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 942534, 3.05.56

Способ основан на том, что антибиотик (пенициллин, стрептомицин или комбинированные препараты их) и водн. вытяжка из *Echinacea* суспендируются или растворяются в суспензии, р-рителе или смеси р-рителей, или в воде. Напр., р-р 50 000 м. е. пенициллина-G-Na в 2 *мл* дважды перегнанной воды через 24 часа обладают активностью в 40 000 м. е., а через 120 час.— действием в 8000 м. е. Напротив этот р-р, к которому прибавлена водн. вытяжка из *Echinacea pupurea* Moench, через 24 часа еще обладает активностью в 40 000 м. е., а через 120 час. активностью в 32 000 м. е. Приведено еще 5 других примеров.

Л. Михельсон

22499 П. Инъекционный препарат пенициллина в масле. Идэ, Ода, Гото (ペニシリン油性製劑の製造方法. 井出勝彥, 小田武, 後藤諒) [八洲化學株式會社, Ясу кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 8199, 11.12.54

К персиковому маслу прибавляют 2% смеси поливинилацетата и поливинилового спирта (5 : 6) и на-

гревают при 100°. 1 *мл* полученного р-ра соединяют с 300 000 ед. прокаинпенициллина. Э. Тукачинская

22500 П. **Водная суспензия прокаинпенициллина.** Аухаген, Бауэр (Aqueous suspension of procaine penicillin. Auhagen Ernst, Bauer Klaus) [Schenley Industris, Inc.]. Пат. США 2731387, 17.01.56

Патентуется способ приготовления пригодных для инъекции высокопроцентных устойчивых водн. суспензий прокаинпенициллина (I) и других нерастворимых в воде производных пенициллина. В качестве стабилизатора применяют 0,1—1% очищ. бычьей желчи или очищ. щел. солей 3-окси-II (II — холановая к-та), 3,12-диокси-II, 3,7-диокси-II и 3,7,12-триокси-II. Суспензии могут содержать также защитные коллоиды. Для приготовления препаратов смешивают, напр.: 1 ч. I с 2 ч. 0,2%-ного водн. р-ра очищ. бычьей желчи, можно также прибавить коллоиды, напр. Na-карбоксиметилцеллюлозу и буферных в-в, или 1 ч. I с 2 ч. 0,7%-ного водн. р-ра Na-соли 3,12-диокси-II; 1 ч. I с 2 ч. 0,2%-ного водн. р-ра очищ. бычьей желчи, содержащего 0,5% поливинилпирролидона или 0,1% гуммиарабика; 1 ч. 3-*н*-бутокси-N-изобутилбензиламиновой соли пенициллина с 4 ч. 1%-ного водн. р-ра очищ. бычьей желчи. А. Травин

22501 П. **Способ получения растворов 1,3-замещенных ксантинов.** Кох, **Вейссенбургер** (Verfahren zur Herstellung von Lösungen von in 1,3-Stellung substituierten Xanthinen. Koch Rupprecht, Weissenburger Helmut) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944518, 14.06.56

Для приготовления устойчивых инъекционных р-ров теофиллина (I) и кофеина предложено применять соли моно- или поликарбоновых к-т пиридинового ряда с неорганич. и органич. основаниями (щел. и щел.-зем. металлы, аммоний, этилендиамин (II), оксиэтиламин, диэтаноламин, триэтаноламин, бутиламин, эфедрин, адреналин, папаверин, хинидин и т. д.), а также амиды и сложные эфиры этих к-т. К р-рам с нейтр. pH могут быть добавлены другие физиологически активные в-ва (глюкозы, строфантин, дигитоксин и т. п.). Смесь 2 *г* I, 4 *г* Na-соли никотиновой к-ты (III — к-та), (или Na-соли α-пиколиновой) и 50 *мл* воды нагревают до растворения и после охлаждения добавлением воды доводят объем р-ра до 100 *мл*; получают р-р с pH 6,9. Аналогично приготовляют р-ры из 2 *г* I, 3 *г* III, 1,075 *г* 70,5%-ного $NH_2CH_2CH_2NH_2$ и 50 *мл* воды или из 2 *г* I, 3,5 *г* амида III и 50 *мл* воды. Добавлением небольшого кол-ва III (в первом случае) или ~6,75 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH (во втором случае) pH р-ров доводят до 6,8. А. Травин

22502 П. **Кальциевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.** (Calcium ethylene diamino tetraacetate) [Farbenfabriken Bayer A. G.]. Англ. пат. 733105, 6.07.55

В качестве кальциевого лекарственного препарата для приема внутрь патентуется гексагидрат дикальциевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I, к-та). Препарат получают: а) взаимодействием водн. суспензии I с ~2 молями $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$; соль кристаллизуется при стоянии; б) взаимодействием солей, образованных 1 и 4 эквивалентами щел. металла, аммония или амина, с 2 молями $CaCl_2$ в водн. среде; в) взаимодействием $CaNa_2$-соли I с 1 молем $CaCl_2$ в водн. среде. А. Травин

22503 П. **Препараты для рентгеноскопии органов и полостей тела** (Compositions for the X-ray visualization of the organs and cavities of the body) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 736432, 7.09.55

Патентуются препараты для рентгеноскопии, содержащие ⩾ 50% свинцово-натриевых внутрикомплексных производных синтетич. полиаминополикарбоновых к-т: этилен- или пропилендиамин I (I — тетрауксусная к-та), триметилендиамин I, 1,2-диаминоциклогексан I, моно-(оксиэтил)-этилендиамин триуксусной к-ты, монобензилэтилендиамин триуксусной к-ты. Na_2Pb-этилендиамин I получают смешением небольшого избытка карбоната Pb с к-той и подщелачиванием смеси р-ром NaOH до pH 7,3; осадок, содержащих избыток Pb, удаляют фильтрацией. А. Травин

22504 П. **Противоядие от яда гадюки.** Такадзи, Сэкигути (蝮蛇毒の解毒注射液の製法. 高地良平, 關口源治). Японск. пат. 6599, 15.10.54

50 ч. веронала в 200 ч. воды обрабатывают р-ром 20 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 100 ч. воды. Осадок фильтруют, промывают водой и обрабатывают 200 ч. 10%-ного NH_4OH, получают комплексную соль с pH 11. Этот р-р обрабатывают 300 *мл* 5%-ного NH_4-альгината и получают 500 *мл* р-ра, содержащего 60 ч. комплексной соли; 1—2 *мл* р-ра применяют для внутримышечных и подкожных инъекций. Э. Тукачинская

22505 П. **Массы для пломбирования зубов** (Dental impression composition) [Dental Perfection Co.]. Англ. пат. 727520, 6.04.55

Указанная масса содержит загущающий компонент, состоящий из Na-, K- или NH_4-карбоксиметилцеллюлозы; металлич. соль, образующую с ними в р-ре эластичный гель и фтористую соль щел. металла, способную образовывать твердую и гладкую поверхность. В качестве металлич. соли берут: гидратированный сульфат Ca, моносиликат Pb, дисиликат Pb, основной сульфат Pb, основной карбонат Pb, $BaSO_4$, силикат Zn, силикат циркония и соли Sr. Прибавляют также замедлители: Na_2CO_3, полифосфат Na_3, *о*-, *м*- и пирофосфат Na и соли щел. металлов замещ. к-т этилендиамина, а также наполнители: порошкообразный тальк, глину, инфузорную землю, $CaCO_3$ и SiO_2. Л. Михельсон

22506 П. **Волокнистые вещества для тампонов и подобных им материалов.** Хемстед (Fibrous materials, more especially for tampons and the like. Hemsted C. E.). Англ. пат. 735370, 17.08.55

Растворимые тампоны готовят из растворимых волокнистых в-в различных физ. и хим. свойств, комбинируемых в разных соотношениях. Напр., в массу могут входить волокна из альгината и эфира целлюлозы, пропитанные биологически активными или терапевтически эффективными в-вами. На ткани одного рода растворимого волокна располагают слой волокна другого рода, и такую комбинированную ткань затем режут на короткие отрезки и скатывают в цилиндрич. тампоны. Л. Михельсон

22507 П. **Способ консервирования разлагающихся веществ.** Бем (Verfahren zur Konservierung zersetzlicher Stoffe. Boehm Erich) [Nipa Laboratories Ltd. und Dr. Erich Boehm.]. Пат. ФРГ 947827, 23.08.56

Для консервирования различных в-в патентуется применение таких моноэфиров этиленгликоля, одна OH-группа которого этерифицирована чисто ароматич. группой, напр. фенильной или нафтильной, а также смесей одного из них или их смеси с монометиловым, моноэтиловым, монопропиловым или монобутиловым эфиром этиленгликоля или с их смесями. Эти эфиры применяют как таковые или внесенные в р-ритель, эмульгатор, субстрат или основу. Антисептич. действие, напр. бактерицидное, значительно повышается при применении смеси указанных эфиров. Примеры: мазь для дезинфекции из 2,5 ч. монофенилового эфира этиленгликоля (I), 7,5 ч. гли-

церина или этиленгликоля и 90 ч. вазелина (также смеси I с моно-*н*-бутиловым эфиром (II) пропиловым или бензиловым эфиром этиленгликоля); дезинфицирующая пудра для лица из 2 ч. I и 98 ч. порошка талька, крахмала или их смеси; консервирующий р-р яичного белка препарат из 1 ч. I, 1 ч. II и 98 ч р-ра белка; добавление к желатине, содержащей 3% глюкозы, 1 ч. I или 0,4% моно-*п*-хлорфенилового эфира этиленгликоля (III) предохраняет от инфицирования плесенью, бактериями брожения и другими везде присутствующими микроорганизмами; добавление 1,2% I или 0,5% III сохраняет несколько недель стерильность мясного бульона или сыворотки; смесь 4 ч. II и 1 ч. I и 95 ч. крахмальной пасты предохраняет последнюю от гниения даже во влажном помещении; 2 ч. моно-β-нафтилового эфира этиленгликоля (IV) (или смесь IV с α-нафтиловым эфиром этиленгликоля (по 0,75%) или смесь 0,5% моно-*о*-хлорфенилового эфира этиленгликоля и 0,5% III) с 98 ч. молочного сахара убивает болезнетворные бактерии, напр. *Streptococcus pyogenes* в несколько мин.; для всех видов дезинфекции применяют смесь, содержащую 3 ч. II и 1 ч. I, 0,5 ч. III; и 97 ч. воды; прибавление 0,5% I и 0,2% III к латексу каучука защищает последний от плесневения; р-р 2% II, 2% I и 0,2% III в дистил. стерильной воде стерилизует кетгут; для стерильного хранения инструментов и аппаратов применяют р-р 2% I и 2% II в стерильной воде. Приведена таблица активности патентуемых эфиров против ряда бактерий. Н. Эвергетова

См. также: Лекарств. в-ва: общие вопросы 9368Бх; органич. 21349, 21390, 21405, 21411, 21413, 21416, 21457, 21459—21464, 21467, 21475, 21478, 21481, 21490, 21498, 21499, 21634, 22361, 22374; 8620Бх, 9401Бх, 9455Бх. Природные в-ва животного происхождения 21623. Глюкозиды 9410Бх. Гликозиды 8799Бх, 8806Бх, 9411Бх. Витамины 21470, 21610—21613; 8212Бх, 8438Бх, 8439Бх, 8602—8604Бх. Гормоны 21578, 21580, 21581, 21589, 21590; 8531Бх, 8597Бх, 8598Бх. Антибиотики 21614; 8629Бх, 8632Бх, 8634Бх, 8639Бх. Лекарств. формы 9462Бх. Анализ 21233; 8214—8216Бх, 8222Бх, 8224Бх, 8261Бх.

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

22508. **Получение и инсектицидная активность диалкилтиофосфорилмеркаптоянтарных кислот и их производных.** Брукнер (A dialkoxitiofoszforil-merkaptoborostyánkősav és néhány származékának előállítása és inszekticid hatása. Bruckner Györgyi), Növénytermelés, 1956, 5, № 4, 343—348 (венг.; рез. русск., англ.)

Ряд производных диалкилтиофосфорилмеркаптоянтарной к-ты с общей ф-лой $(RO)_2P(S)S(CH_2COOR'')$-$CHCOOR'$ (I) получен присоединением при 20° диалкилдитиофосфатов (II) к ангидриду (III), к-те и моноалкиловым эфирам малеиновой к-ты. Одностадийным методом получения из II, III, воды или спирта получены следующие I (дано R, R′, R″, $n^{20}D$, т-ра разложения, гибель *Doralis fabae* (в %) при экспозиции (в час.) с 1%-ным дустом в-ва): CH_3, H, H, —, 102°, 0,24; C_2H_5, H, H, —, 85°, 40, 24; CH_3, CH_3, H, 1,5156, —, 100, 7; CH_3, C_2H_5, H, 1,5133, —, 70, 24; C_2H_5, CH_3, H, 1,5084, —, 30, 24; C_2H_5, C_2H_5, H, —, 1,5026, 20, 24; CH_3, CH_3, CH_3, 1,5078, —, 100, 1; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, 1,4943, —, 100, 4; C_2H_5, CH_3, CH_3,, 1,4962, —, 100, 1; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 1,4881, —, 100, 6, а также (показатели те же): $(CH_3O)_2PSCHC(O)OC(O)CH_2$ (цикл), 1,5433, —, 100, 24; $(C_2H_5O)_2P(S)SCHC(O)OC(O)CH_2$ (цикл), 1,5258, —, 0, 24. К. Швецова-Шиловская

22509. **Применение инсектицидов на фермах.**— (Some uses of insecticides on the farm.—), N. Z. J. Agric., 1956, 93, № 4, 325, 327 (англ.)

Для борьбы с вредителями на старых пастбищах рекомендуют ДДТ (2,24 *кг/га*); на новых пастбищах, засеянных кормовыми травами, люцерной, пшеницей на зеленый корм и кормовой капустой — ДДТ (1,12 *кг/га*) и линдан (0,56 *кг/га*); с вредителями зерновых культур — ДДТ (1,12 и 2,24 *кг/га*), с вредителями кормовых культур (рапс, брюква, турнепс и браункалл) и с семенниками капусты — линдан (0,56 *кг/га*). А. Седых

22510. **Устойчивость *Culex quinquefasciatus* на острове Окинава к хлорорганическим инсектицидам.** Джентри, Хьюберт (Resistance of *Culex quinquefasciatus* to chlorinated hydrocarbons on Okinawa. Gentry James W., Hubert Alexander A.), Mosquito News, 1957, 17, № 2, 92—93 (англ.)

На острове Окинава в результате широкого применения ДДТ в борьбе с комарами выработалась устойчивость их к ДДТ, которая впервые отмечена в 1954 г., а в 1955 г. в результате лабор. опытов установлено, что личинки комара *Culex quinquefasciatus* приобрели устойчивость к ДДТ и хлордану (I). Лабор. опыты 1955—1956 гг. подтвердили наличие устойчивости этого вида комара к ДДТ, I и другим хлорорганич. инсектицидам и определили ее величину. LD_{50} в *мг/л* для личинок *C. quinquefasciatus*: ДДТ 1—0,6; I 1,2; дильдрин 0,2; линдан 0,2, малатион 0,01. Восприимчивой расы в опытах не было, но по литературным данным степень устойчивости изученной расы весьма высока. Ю. Фадеев

22511. **Инсектициды и сортовая устойчивость тыквенных в борьбе с *Melittia cucurbitae* (Harr.) на юго-западе Онтарио.** Миллер (Insecticides and varietal resistance in the control of the squash vine borer, *Melittia cucurbitae* (Harr.), in southwestern Ontario. Miller L. A.), Canad. J. Agric. Sci., 1956, 36, № 4, 309—313 (англ.)

Обработка тыквенных альдрином (2,5%), дильдрином (2,5%), метоксихлором (3%) и ДДТ (3%) при норме расхода 11,2—16,8 *кг/га* полностью уничтожила гусеницы *Melittia cucurbitae* (Harr.). А. Седых

22512. **Продолжительность действия почвенных инсектицидов в борьбе с проволочниками, повреждающими овощные культуры.** Ланг, Карлсон (Residual soil insecticides for the control of wireworms affecting vegetable crops. Lange W. Harry, Carlson Elmer C.), Hilgardia, 1956, 26, № 1, 60—75 (англ.)

Приведены результаты 7-летних опытов (1947—1953 гг.) по борьбе с проволочником в основном *Limonius canus* (Le Conte) с помощью внесения в почву хлорорганич. инсектицидов (указаны инсектицид, дозы (*кг/га*) и продолжительность действия (в годах)): ДДТ, 11,2—44,8, 4,5; хлордан, 5,6—11,2, 1,0—2,0; альдрин, 2,24—5,6, 1,5—2,0; дильдрин 2,24—5,6, 2,0—2,5; гептахлор, 2,24—5,6, 1,0—2,0; γ-ГХЦГ, 0,28—1,12, 1,0—2,5 и линдан 0,28—2,24 1,0—3,5. Эндрин и изодрин эффективны в дозах 2,24—5,6 *кг/га*, но продолжительность действия еще не определена. Паратион в дозе 5,6 *кг/га* дает прекрасный начальный эффект, но действует кратковременно и не может обеспечить достаточной степени защиты. Ю. Фадеев

22513. **Строение и действие биологически активных соединений. Сообщение IV. Несодержащие фосфора галоидсодержащие органические инсектициды.**

Перков (Konstitution und Wirkung biologisch aktiver Verbindungen. IV. Mitteilung. Weitere halogenhaltige, phosphorfreie organische Insektizide. Perkow Werner), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 2, 92—95 (нем.)

Носителем биологич. активности пестицидов являются во всех случаях только органич. часть молекулы или отдельные ее атомы. Существующее в таких «биологически активных центрах» (АЦ) распределение электронов одинаково для всех членов биологически активной группы родственных соединений. Напр., соединения группы ДДТ отличаются пониженной плотностью электронов у находящегося в середине молекулы третичного атома С. Введение других заместителей к этому атому повышает или снижает плотность электронов, что сказывается в изменении инсектицидной активности (ИА) соединений. АЦ являются основной частью молекулы инсектицида, которая вступает в обменную р-цию с ферментом, строение других частей молекулы инсектицида должно только облегчать это взаимодействие. Незначительное изменение тонкой структуры отдельных частей молекулы без изменения АЦ может привести к сдвигу спектра действия инсектицида. При замене в молекуле ДДТ атома Н у третичного атома С на гидроксил плотность электронов не меняется, и полученное соединение действует на нервную систему насекомых. Однако спектр действия соединения меняется: образовавшийся ди-*n*-хлорфенилтрихлорэтанол теряет ИА, но приобретает акарицидную активность. По-видимому, акарицидное действие соединения тесно связано с наличием гидроксила, так как последний содержится и в молекуле других акарицидов: этиловом эфире 4,4′-дихлорбензиловой к-ты, ди-*n*-хлорфенилэтаноле и *n*-хлорфенилтрихлорметилкарбиноле. Ди-*n*-хлорфенилтрифторэтан, близкий аналог ДДТ, также имеет акарицидные свойства. Во всех этих соединениях АЦ образуется благодаря индуктивному действию *n*-хлорфенильных групп. Пониженная плотность электронов у центрального атома С имеется в молекулах акарицидов: ди-*n*-хлорфенилметане, *n*-хлорбензил-*n*-хлорфениловом эфире и ди-*n*-хлорфеноксиметане. В последних двух случаях сдвиг электронов вызывают *n*-хлорфеноксигруппы. Зависимость биологич. активности от изменения плотности электронов вокруг центрального атома вследствие индуктивного влияния *n*-хлорфенильных групп подтверждается также отсутствием ИА у родственных ДДТ соединений — ди-*n*-хлорфеноксиэтане и ди-*n*-хлорфеноксипропане. У хлорированных инсектицидов — гептахлора, хлордана, альдрина и дильдрина, также имеются АЦ с сильно пониженной плотностью электронов. Некоторые алифатич. галоидированные углеводороды ($CHCl_3$, CCl_4, трихлорэтилен, C_2Cl_6, дихлорпропан, дихлорпропен и др.), имеющие атом С с пониженной плотностью электронов, обладают инсектицидным и наркотич. действием на теплокровных. Галоид может быть заменен другими атомами или группами, имеющими сродство с электронам, как напр. в случае инсектицидов: нитрометан, трихлорацетонитрил и пикрилхлорид. Атом галоида не является носителем инсектицидного действия, он снижает плотность электронов у активного С-атома и повышает растворимость соединения в липоидах. Предлагаемый механизм АЦ приложим к другим биологически активным в-вам. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 4793Бх.

К. Бокарев

22514. **Метаболизм и избирательность действия O,O-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфоната и его ацетильного и винильного производных.** Артур, Касида (Metabolism and selectivity of O,O-dimethyl 2,2,2-trichloro-1-hydroxyethyl phosphonate and its acetyl and vinyl derivatives. Arthur B. W., Casida J. E.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 3, 186—192 (англ.)

Приведен синтез и исследован метаболизм и избирательная токсичность меченых P^{32} O,O-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфоната (I) (L 13/59), O,O-диметил-2,2,2-трихлор-1-ацетоксиэтилфосфоната (II) и O,O-диметил-2,2-дихлорвинилфосфата (III), образующегося при дегидрохлорировании **I**. $P^{32}Cl_3$, полученный хлорированием P^{32}, медленно прибавляют к 3 *г-экв* безводн. CH_3OH, образовавшийся при этом $(CH_3O)P^{32}$-OH смешивают с эквимолекулярным кол-вом хлораля и выделяют с 34%-ным выходом I (уд. активность 1 *мкюри/г*). **I** очищен на колонке, наполненной гелем Si (**IV**), элюированием $CHCl_3$. Продукт содержит хлоральгидрат. Из части радиоактивного I обработкой $(CH_3CO)_2O$ получают II с выходом 70%, уд. активность II 1 *мкюри/г*. II очищен на колонке, наполненной **IV**, элюированием *н*-C_6H_{12}. Другую часть радиоактивного I дегидрохлорируют эквимолекулярным кол-вом спирт. KOH, выход III 62%, уд. активность 1 *мкюри/г*. Метаболизм I в организме собак изучали при помощи биоанализа личинок 3-го возраста *Aedes aegypti* L. Распределение I в органах насекомого изучалось на *Periplaneta americana* L. Антиэстеразная активность I, II и III зависит от способности соединений диметилфосфорилировать ферментативно активные центры. III более токсичен, но обладает меньшей избирательностью действия. II способен энзиматически диацетилироваться с образованием более активного I. Бо́льшую активность I можно объяснить образованием водородной связи между I и эстеразой. Ни одним из испытанных методов не удалось доказать дегидрохлорирования I in vivo с образованием III. Низкую токсичность I для животных можно объяснить гидролизом фосфоната эстеразой серума и выведением трихлорсодержащей части молекулы с мочей в виде трихлорэтилглюкоронида. Изучена фитотоксичность, летучесть и разложение in vivo в различных насекомых и растениях, а также скорость кислотного и щел. гидролиза I, II и III. При pH 11,6 I дегидрохлорируется, перегруппировывается и дает III, который затем гидролизуется. Для II фосфонатное расщепление в щел. среде идет быстрее, чем деацетилирование. В кислой среде устойчивость соединений падает в ряду: I > II > III.

К. Швецова-Шиловская

22515. **Метаболизм в растениях дитиосистокса и тимета.** Меткаф, Фукуто, Марч (Plant metabolism of dithio-Systox and Thimet. Metcalf Robert L., Fukuto T. R., March Ralph B.), J. Econ. Entomol., 1957, **50**, № 3, 338—345 (англ.)

Для изучения метаболизма в бобах, люцерне, хлопчатнике и лимонах синтезированы в чистом виде меченые P^{32} дитиосистокс (I), тимет (II) и их метаболиты, образующиеся в растениях. 4 *г* красного P^{32}, 10,2 *г* S и 1.74 *г* P_2S_5 нагревали в токе N_2 до сплавления, затем 5 час. при 280° охлаждали до 80°, прибавляли 15 *мл* C_6H_6 и 13,2 *г* абс. C_2H_5OH, нагревали при кипении 6—8 час., отфильтровывали и получали 7,5 *г* $(C_2H_5O)_2P^{32}(S)SH$ (III), т. кип. 50°/0,3 *мм*. К 0,57 *г* $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ в 20 *мл* C_6H_6 прибавляли 1,3 *г* III, нагревали до исчезновения осадка, прибавляли 1,21 *г* $ClCH_2CH_2SC_2H_5$, нагревали несколько часов при кипении, промывали H_2O, сушили, отгоняли C_6H_6 под вакуумом и получали 99%-ный I. R_f I для хроматографирования на пропиленгликолевой бумаге 0,99, J_{50} I для холинэстеразы головы мухи $> 1 \times 10^{-4}$ *M* (ниже R_f и J_{50} приведены для тех же объектов). К 10 *г* I в 15 *мл* ацетона прибавляли эквивалентное кол-во 30%-ной H_2O_2, нагревали 1 час при 50°, прибавляли Na_2SO_4, оставляли на 3 дня,

отфильтровывали, отгоняли р-ритель, остаток растворяли в C_6H_6, промывали H_2O, сушили, подвергали мол. разгонке типа падающей пленки и получали 5 *г* O, O-диэтил-S-этил-2-сульфинилэтилдитиофосфата (IV), т. кип. 150°/005 *мм*, R_f 0,18, J_{50} 7×10^{-5} *M*. O,O-диэтил-S-этил-2-сульфонилэтилдитиофосфат (V), т. кип. 170°/0,1 *мм* (мол. разгонка), R_f 0,64, J_{50} $3,5 \times 10^{-6}$ *M*), получен по Лоренцу (РЖХим, 1955, 32864) из 12 *г* $C_2H_5SO_2CH=CH_2$ и 18,6 *г* III. К 2 *г* III в 15 *мл* ацетона прибавляли 0,75 *г* K_2CO_3 и 1,3 *г* $C_2H_5SCH_2Cl$ (VI), смесь перемешивали 2 часа при 20°, отфильтровывали через целит, отгоняли р-ритель и получали II, радиоактивность которого составляла 99% исходной, R_f 0,99, J_{50} $2,5 \times 10^{-5}$ *M*. К 30 *г* Na-соли диэтилтиолфосфата в 100 *мл* безводн. толуола прибавляли 17,3 *г* VI, перемешивали 2 часа при 50° и получали O,O-диэтил-S-этилмеркаптометилтиолфосфат (VII), т. кип. 110°/0,1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4925, R_f 0,53, J_{50} 5×10^{-7} *M*. К смеси 10 *г* VII и 50 *мл* $CHCl_3$ прибавляли при 0° 6 *г* C_6H_5COOOH (VIII) в 190 *мл* $CHCl_3$, смесь оставляли на ночь при 0° и получали $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2S(O)C_2H_5$ (IX), т. кип. 150°/0,2 *мм*, $n^{30}D=1,4981$, R_f 0,0, J_{50} 4×10^{-7} *M*. $(C_2H_5O)P(O)SCH_2SO_2C_2H_5$ (X) (т. кип. 170°/0,1 *мм*, $n^{30}D = 1,4863$, R_f 0,05, J_{50} 1×10^{-7}*M*), получен аналогично IX с использованием двукратного избытка VIII. $(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2S(O)C_2H_5$ (т. кип. 150°/0,1 *мм*, $n^{30}D = 1,5365$, R_f 0,31, J_{50} $3,7 \times 10^{-6}$) получен окислением II эквивалентным кол-вом VIII, как описано выше для IX. $(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2SO_2C_2H_5$ (т. кип. 150°/0,1 *мм* с разложением, $n^{30}D$ 1,5251) получен окислением II двумя эквивалентами VIII. Определены также значения R_f и J_{50} (указаны в скобках) для следующих возможных метаболитов I: $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2SC_2H_5$ (0,80 и $3,5 \cdot 10^{-6}$*M*), $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2S(O)C_2H_5$ (XI) (0,00—0,04 и $1,5 \cdot 10^{-6}$*M*), $(C_2H_5O)_2P(O)SCH_2CH_2SO_2C_2H_5$ (XII) (0,03—0,08 и $6,0 \cdot 10^{-7}$ *M*). I и II абсорбируются и переносятся растениями примерно с одинаковой скоростью, составляющей 0,5—0,75 от скорости переноса тиолового изомера систокса, принятой за 1. Основным процессом метаболизма I и II является окисление. I очень быстро образует IV, который более медленно переходит в V. При окислении IV и V по тионовой S образуется XI и XII. Через несколько дней и до 1 месяца после обработки I в растениях находятся IV, V, XI и XII, а I отсутствует. II ведет себя аналогично, но скорость метаболизма у него иная.

К. Швецова-Шиловская

22516. **Применение в Калифорнии фосфорорганических препаратов для борьбы с москитами и комарами.** Стайверс (Phosphate use in California mosquito control. Stivers John O.), Mosquito News, 1956, 16, № 2, 87—91 (англ.)

Паратион (0,112—0,084 *кг/га*) и малатион (0,56—0,366 *кг/га*) полностью уничтожали личинок и взрослых особей москитов и комаров. При применении этих препаратов в Калифорнии в течение 4 лет не было ни одного случая отравления людей со смертельным исходом.

А. Седых

22517. **Опыты по борьбе с личинками кожного овода с помощью системного инсектицида доу ЭТ-57.** Джонс, Брандретт (Ranch tests against cattle grubs with the systemic insecticide Dow ET-57. Jones Robert Henry, Brundrett H. M.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 7, 45, 95—96 (англ.)

При пероральном введении коровам и телкам системного инсектицида доу ЭТ-57 в дозе 110 *мг/кг* получено значительное снижение пораженности скота кожным оводом (*Hypoderma lineatum* De Vill.): в одном опыте число личинок на 1 контрольное и обработанное животное в среднем было равно соответственно 12,2 и 1,6, что соответствует снижению пораженности на 86,9%, а в другом опыте число личинок на контрольных и обработанных животных было соответственно 13,4 и 1,8 (снижение на 84,9%). Ни в одном случае не отмечено токсич. действия препарата на животных.

Ю. Фадеев

22518. **Токсичность 15 фосфорорганических инсектицидов для различных насекомых и крыс.** Кругер, Касида (Toxicity of fifteen organophosphorus insecticides to several insect species and to rats. Krueger H. R., Casida J. E.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 356—358 (англ.)

Определена токсичность для насекомых и животных следующих фосфорорганических соединений (приводится в-во, токсичность (в *мг/г*) для *Blatela germanica* L., *Macrosiphum pisi* (Harris), *Attagenus piceus* (Oliv.), *Prodenia eridania* (Crauv), *Musca domestica* (L.), токсичные конц-ии (в *мг/л*) для личинок *Aedes aegypti* и смертельные дозы (в *мг/л*) для белых крыс при подкожном впрыскивании): диптерекс, 30, 20, > 1000, 2, 13, 0,09, 400; фосдрин, 7, 0,75, 7,5, 1,2, 1,0, 0,04, 0,8; параоксон, 0,75, 0,5, 3, 1,8, 0,5, 0,01, 0,5; диэтил-2,4,5-трихлорфенилфосфат, 60, 2,5, 160, 6, 4,5, 0,045, 150; пиразоксон, 70, 30, > 1000, > 1000, 150, 6 ,7; O-этил-O-*n*-нитрофенилфенилфосфонат, 2, 1,2, 10, 1,5, 1,5, 0,03, 0,6; диизопропилфторфосфат, 160, 5, > 1000, 90, 12, 0,9, 1,4; O-этил-O,O-*бис*-(*n*-нитрофенил)-тиофосфат, > 1000, 600, > 1000, > 1000, > 1000, 9, > 100; O-2-(этокси)-этил-O,O-диэтилфосфат, 45, 20, 120, 140, 30, 0,17, 500; O,O-диэтил-5-изопропилтиометилдитиофосфат, 15, 0,75, 20, 85, 2, 0,001, 2; S-(2-оксоуреидоэтил)-O,O-диэтилдитиофосфат, 180, 0,5, 960, > 1000, 120, 4,9; метилпаратион, 2, 0,5, 1,5, 3, 1,5, 0,0015, 6; малатион, 120, 0,75, 10, 18, 30, 0,04, 1000; шрадан, > 1000, 10, > 1000, > 1000, > 1000, 37, 9; мипафокс, 20, 20, 630, 80, 7, 9, 75.

К. Швецова-Шиловская

22519. **Относительная токсичность, синергетическая активность и парализующее действие для комнатных мух опрыскиваний смесями пиперонилбутоксида с аллетрином, его *транс*-фракцией и изомерами.** Герсдорф, Митлин, Пикетт (The relative toxicity, synergistic activity, and knockdown effectiveness of mixtures of piperonyl butoxide with allethrin and its *trans*-fraction and isomers as house fly sprays. Gersdorff W. A., Mitlin Norman, Piquett P. G.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 150—156 (англ.)

Испытаны смеси пиперонилбутоксида (I) с аллетрином (II), а также (10 : 1), с его *dl*-*транс*-фракцией (III) и изомерами *l*—*d* (IV), *d*—*l* (V), *l*—*l* (VI), *d*-аллетролон-*d*-трансхризантематом (VII). Смеси испытаны в р-ре очищ. керосина по методу вращающегося стола Кампбелла на *Musca domestica* (L.). Токсичность смесей II с I, III, IV, V, VI и VII по отношению к токсичности одного II равнялась соответственно: 3,03, 3,86, 1,93, 0,41, 0,029 и 10,34. В такой же степени повышалось и парализующее действие смесей.

К. Швецова-Шиловская

22520. **Эффективность инсектицидов на гранулированных глинистых носителях в борьбе с личинками комаров.** Лабрек, Но, Гахан (Effectiveness of insecticides on granular clay carriers against mosquito larvae. Labrecque G. C., Noe J. R., Gahan J. B.), Mosquito News, 1956, 16, № 1—3, (англ.)

При лабор. испытаниях на личинках IV возраста *Anopheles quadrimaculatus* Say с 1%-ным гранулированным дильдрином установлено, что наполнители пирофиллит В и диатомит более эффективны, чем аттапульгит (А и В) или бентонит, хотя все они дают

хорошие гранулы (Г). Препараты с Г размером $^{5}/_{10}$—>100 меш дали равный эффект. Г, сделанные с использованием высоколетучих р-рителей (CCl_4, гептан, ацетон, бензин и ксилол) и р-рителей с низкой летучестью (дизельное топливо, высокомолекулярные спирты и керосин), также равны по эффективности. 1%-ные, гранулированные на аттапульгите инсектициды: паратион (I), ЭПН (II), соединения 4124, 12 008, 12 009, ТДЕ, Байер $^{21}/_{199}$ (III), этильный гомолог ДДВФ и диазинон в конц-ии 0,00001% дали 100%-ную смертность личинок *A. quadrimaculatus*; F- и Br-аналоги ДДТ, ДДВФ, эндрин, N-карбэтоксиметиламид O,O,-диэтилтиофосфорной к-ты, линдан, дильдрин, хлордан, токсафен, метоксихлор, пропильный гомолог ДДВФ, *o, n'*-ДДТ, гептахлор, хлорированный изоборнилфенилсульфон (66% Cl), хлордан и альдрин в этих же условиях дали соответственно 96-, 84-, 98-, 78-, 76-, 74-, 64-, 60-, 54-, 52-, 50-, 48-, 44-, 40-, 34- и 24%-ную смертность личинок. В полевом опыте I, II и III (0,112 *кг/га*) высокоэффективны в отношении личинок *A. quadrimaculatus* и *A. crucians* (Wied.). А. Седых

22521. **Остаточное действие четырех инсектицидов при борьбе с некоторыми вредителями кукурузы.** Пфефл (Residual effect of four insecticides in controlling certain insects on corn. Pfaeffle William O.), Turrialba, 1956, **6**, № 4, 74—80 (англ.; рез. исп.)

Для определения продолжительности сохранения токсич. действия токсафена (I), метилпаратиона (II) и дильдрина (III) в лабор. условиях растения кукурузы в возрасте 1 недели погружали в эмульсии инсектицидов и оставляли в лаборатории при отсутствии солнечного света, ветра и дождя. Периодически листья с растений срезали и помещали в чашки Петри, куда подсаживали гусениц кукурузной совки *Heliothis zea* (Hübner), и определяли смертность гусениц при 24-часовой экспозиции (указаны инсектицид, доза в *г/м²*, смертность в % начальная и при подсадке через 120 час.): **I**, 0,459, 84 и 31; **II**, 0,229, 80 и 62; III, 0,384, 100 и 0. Для определения токсичности и скорости исчезновения **I, II, III** и ДДТ при воздействии солнечного света и ветра, но в отсутствие дождя, растения опрыскивали эмульсиями I, II, III и суспензией ДДТ, после чего на растения периодически подсаживали гусениц совки *Laphygma frugiperda* (S., A.) и определяли их гибель (указаны инсектицид, конц-ия в %, смертность в % начальная и через 168 час.): I, 0,48, 70 и 40; **II**, 0,06, 100 и 0; III, 0,06, 70 и 30; ДДТ, 0,036, 100 и 20. Проведены также опыты в полевых условиях, где остатки инсектицидов подвергали воздействию всех климатич. факторов. Растения опрыскивали I, II, III и ДДТ в дозах соответственно 2,67, 0,34, 0,34 и 1,34 *кг/га*. На початки опрыснутых растений подсаживали гусениц кукурузной совки сразу и через 1 неделю после опрыскивания. Токсичность **I, II, III** и ДДТ через 1 неделю снизилась соответственно на 83,6, 100, 89,0 и 61,5%. Таким образом, **II** и **III** вели себя в лабор. и полевых условиях совершенно различно. В лабор. условиях II дольше сохранялся и в поле быстрее терялся, а III — наоборот. I и ДДТ занимали в этом отношении промежуточное положение. Ю. Фадеев

22522. **Полевые опыты с применением акарицидов в борьбе с клещами на грушах и яблонях.** Мадсен, Борден (Field tests of acaricides for control of mites on pears and apples. Madsen Harold F., Borden Arthur D.), Hilgardia, 1956, **26**, № 1, 7—18 (англ.)

Приведены результаты 3-летних опытов по испытанию различных акарицидов в борьбе с клещами *Tetranychus pacificus* (Harvey.) и *Metatetranychus ulmi* (Koch.) на грушах и яблонях. При двукратном опрыскивании груш (с интервалом ~5 недель) препаратами (указаны применяемые дозы): арамит (I) 1,96—2,1 *кг/га*, генит-923 (II) 8,2—11,3 *л/га*; овотран (III) 2,63—2,85 *кг/га*; малатион (IV) 4,7—5,3 *л/га*; сульфенон (V) 5,6—10 *кг/га*; диазинон (VI) 4 *кг/га*; генит-876 (VII) 4,76—5,17 *кг/га*; хлорбензилат (VIII) 3,2—3,36 *кг/га*; димит (IX) 3,34—3,41 *л/га*, систокс (X) 1,13 *л/га* и 0,012—0,074%,— все обработки были эффективны и обеспечивали защиту от обоих видов клещей. ОМПА (XI) в конц-ии 0,043% и митокс (XII) в конц-ии 0,012—0,74% испытывались только против *M. ulmi*; XII оказался неэффективным. I и II даже при однократной обработке обеспечивали защиту груш от клеща в течение 9 недель, IV и V — в течение 6 недель. Обработка I вызывала образование на плодах ржавых пятен небольшой интенсивности, II образовывал проходящие желтые пятна. III и эмульсия V фитотоксичностью не обладали, суспензия V вызывала пожелтение листьев. VII вызывал образование черных пятен на плодах и не повреждал листья. VI эффективен также против тлей и листовых минеров *Lithocolletis* sp. IV и X также эффективны против тлей, но неэффективны против минеров. На яблонях изучены все акарициды, кроме VI, XI и XII, и в целом все дали хорошие результаты. При двукратной обработке примерно в таких же дозах, как и на грушах, I и VII высоко эффективны против *T. bimaculatus*, но неэффективны против *M. ulmi*. II и X, наоборот, эффективны против *M. ulmi* и неэффективны против *T. bimaculatus*. III и IX эффективны против обоих видов. Эффективность V и VIII была ниже, чем у предыдущих препаратов, а IV при хорошей эффективности не обладал достаточной продолжительностью действия, чтобы обеспечить длительную защиту от клеща, но полностью защищал деревья от красной кровяной тли. X уничтожил тлю на кроне, но на стволах и скелетных ветвях колонии тли остались. Другие препараты заметной эффективностью против тли не обладали. II вызывал образование на плодах черных пятен, а VII — бурых. Другие препараты фитотоксичностью не обладали. Ю. Фадеев

22523. **Опыты по борьбе с хризантемовой галлицей (*Diarthronomyia chrysanthemi* Ahlberg.).** Уайз (Trials for control of chrysanthemum gall midge (*Diarthronomyia chrysanthemi* Ahlberg). Wise K. A. J.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, **A38**, № 7, 728—734 (англ.)

Эмульсии паратиона в конц-иях 0,025 и 0,0125% при еженедельном опрыскивании предотвращают заражение и убивают личинок галлицы *Diarthronomyia chrysanthemi* в галлах на хризантеме. При опрыскивании 1 раз в 2 недели заражение растений не предотвращается, но обработки эффективны против находящихся в галлах личинок. Из других инсектицидов только никотинсульфат в конц-ии 0,1% при еженедельной обработке непораженных растений обеспечивал частичную защиту. ДДТ и γ-ГХЦГ неэффективны. Отмечается, что различные разновидности культивируемых хризантем значительно отличаются по устойчивости к поражению галлицей. Ю. Фадеев

22524. **Эффективность фумигации дибромэтаном персиков в борьбе с *Ceratitis capitata* Wied.** Вьель, Катло-Гольдман (Efficacité sur *Ceratitis capitata* Wied des fumigations des pectes au dibromethane. Viel G., Catelot-Goldman C., Mme), Phytiatr.-phytopharmac., 1957, 6, № 1, 15—17 (франц.)

22525. **Репелленты и вещества, привлекающие насекомых.** Холл, Грин, Бероза (Insect repellents and attractants. Hall Stanley A., Green Na-

than, Beroza Morton), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 9, 663—667, 669 (англ.)

Отчет о работе н.-и. лаборатории пестицидных в-в в Белтсвилле. Из нескольких тысяч синтезированных и испытанных в качестве репеллентов в-в активны только немногие. Для защиты от москитов для использования на коже в армии США применяют смеси (в скобках указаны компоненты смесей и их содержание в вес.%): «6-2-2» (диметилфталат (I) 60, индалон 20, 2-этил-1,3-гександиол (II) 20); М-2020 (I 40, II 30, диметилкарбат 30). М-2043 (I 40, II 30, О-пропил-N,N-диэтилсукцинамид 30). Для защиты от клещей высокоэффективна смесь М-1960, содержащая бензилбензоат 30%, N-бутилацетанилид 30%, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиол 30%, эмульгатор «твин 80» 10%. При пропитке одежды смесью М-1960 в дозе 21,5 *г/м²* отпугивающее действие сохраняется в течение нескольких недель. В последнее время получен лучший индивидуальный репеллент — N,N-диэтилтолуамид. В-ва, привлекающие насекомых, как правило, активны только для одного вида насекомых. 2-Аллилокси-3-этоксибензальдегид привлекает оба пола *Dacus dorsalis* Hendel, анизилацетон — самцов *D. cucurbitae* Coq., масло из семян ангелики — *Ceratitis capitata* (Wied.), эфиры 6-метил-3-циклогексан-1-карбоновой к-ты (по активности эфиры располагаются в ряд: $C_3H_7 >$ *изо*-$C_3H_7 > C_4H_9$). Изучаются в-ва, привлекающие: ***Anthonomus grandis*** Boh., ***Pectinophora gossypiella*** (Saund.), ***Porthetria dispar*** (L.), ***Amphimallon majalis*** Raz. и ***Laspeyresia caryona*** Fitch. К. Швецова-Шиловская

22526. **Использование гранулированных инсектицидов в борьбе с *Pyrausta nubilalis* (Hbn.) в 1955 г. Кокс, Лавли, Бриндли** (Control of the European corn borer with granulated insecticides in 1955. Cox H. C., Lovely W. G., Brindley T. A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 834—838 (англ.)

Изучалась эффективность ряда гранулированных инсектицидов (ГИ) в борьбе с *Pyrausta nubilalis* (Hbn.) в зависимости от размера гранул, сроков и норм применения, применяемого оборудования и т. д. Установлено, что гранулированные препараты эндрина, гептахлора, альдрина, дильдрина, изодрина и паратиона эффективнее эмульсии ДДТ; гранулированные ДДТ и малатион так же эффективны, как и препараты для опрыскивания; размер гранул в пределах 15/30, 30/40 и 30/60 меш мало влияет на эффективность ГИ. Гранулированный 4—7,5%-ный препарат ДДТ при дозе 16,8—22,4 *кг/га* дает хорошую смертность *P. nubilalis*, причем 2—3-кратное применение ГИ эффективнее однократного. Приведены таблицы и графики результатов испытаний. См. также РЖХим, 1957, 1476. Б. Акимов

22527. **Применение машин для гранулированных инсектицидов. Лавли, Кокс, Бриндли** (Application equipment for granulated insecticides. Lovely W. G., Cox H. C., Brindley T. A.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 6, 839—846 (англ.)

В борьбе с *Pyrausta nubilalis* (Hbn.) испытывались машины и дозирующие механизмы (ДМ) для применения гранулированных инсектицидов (ГИ). Определялся режим работы ДМ и нормы расхода ГИ в зависимости от применяемого ГИ, об. веса и угла скоса ГИ, наполнителя и скорости движения машины. Испытания проводились на гранулированном ДДТ с содержанием последнего 4, 7,5 и 10%. Установлено, что такой метод борьбы с *P. nubilalis* весьма эффективен и не зависит от природы наполнителя гранул, типа применяемых машин и ДМ. Приведены таблицы и графики результатов испытаний и схема ДМ. См. также пред. реф. Б. Акимов

22528. **Опрыскивающая система для приготовления смесей удобрения и пестицида.**—(A sprayer-system for making F—P mixtures.—), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 9, 46—47 (англ.)

Изучались способы получения смесей (С) пестицида (П) с удобрением и методы равномерного распределения П в С с применением различных смесителей и разбрызгивающих сопел. При приготовлении С использовали масляные р-ры или смачивающиеся порошки П и гранулированное удобрение. Проведенные полевые испытания таких С, содержащих альдрин, хлордан, изодрин, эндрин или дильдрин, показали хорошие результаты в борьбе с вредителями, повреждающими корни. Б. Акимов

22529. **Цветная реакция 2,6-дибром-N-хлор-*n*-хинонимина с тиофосфатными инсектицидами на бумажных хроматограммах. Менн, Эруин, Гордон** (Color reaction of 2,6-dibromo-N-chloro-*p*-quinoneimine with thiophosphate insecticides on paper chromatograms. Menn J. J., Erwin W. R., Gordon H. T.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 601—602 (англ.)

Простой и быстрый метод определения эфиров тиофосфорных к-т на основе хроматографии на бумаге заключается в опрыскивании хроматограмм 0,5%-ным р-ром 2,6-дибром-N-хлор-*n*-хинонимина в циклогексане. Обработанные хроматограммы сушат 7 мин. при 110°. С большинством из изученных инсектицидов получено различное окрашивание (даны название инсектицида, миним. определяемое кол-во в *мг* и окраска): систокс, 1, красно-коричневая; изосистокс, 2, желтая; паратион, 2, красно-коричневая; изопаратион, 20, —; тритион, 1, оранжево-коричневая; тимет, 1, оранжево-коричневая; малатион, 2, оранжево-коричневая; доу ЕТ-14, 5, красно-коричневая; гутион, 2, оранжево-коричневая; диптерекс, 20, —; фосдрин, 20, —. Метод применим для идентификации инсектицидных остатков в растениях и животных. Л. Вольфсон

22530. **Определение инсектицидов. Колориметрический метод определения циклетрина. Суини, Вильямс** (Insecticide determination, colorimetric method for the determination of cyclethrin. Sweeney J. P., Williams H. L.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 9, 670—672 (англ.)

К навеске 3-(2-циклопентил-2-метил-4-оксо-циклопентилмонохризантемата (циклетрина) (I), 10,8—76,6 γ) прибавляют 5 *мл* 85%-ной ортофосфорной к-ты, смесь перемешивают 1 мин., нагревают 40 мин. при 100°, охлаждают 15 мин. до 10°, переносят в трубку (15 × 150 *мм*) и измеряют поглощение света на спектрофотометре в интервале 545—550 *мμ*, в котором соблюдается закон Бера. Красную окраску, образующуюся при нагревании, подавляют пиперонилбутоксид (II) и сульфоксид (III), от которых освобождаются, пропуская р-р в петр. эфире (IV) (25—90 γ I и ≤ 10-кратного избытка II или III в 5 *мл* IV), через колонку, наполненную 2 ч. (по весу) кремниевой к-ты и 1 ч. целита 545 (элюирующий р-р: 10 об.% эф. в IV). II и III остаются на абсорбенте. Аналогичную окраску дает пиретрин I, однако в этом случае максим. окраска образуется через 3 мин. при 100° и дальнейшее нагревание уничтожает окраску. Вероятно, образование окраски связано с наличием боковой цепи из 5 атомов С, содержащей непредельные связи. Цинерин I и аллетрин в изученных условиях окраски не дают. Метод (чувствительность 10 γ) пригоден для определения чистого I, в смесях для опрыскивания и в остатках на обработанных поверхностях. К. Швецова-Шиловская

22531. **Определение инсектицидных остатков на растительных материалах (овощи и фрукты) и разделение отдельных средств борьбы с вредителями при помощи хроматографии на бумаге. Мюллер, Эрнст, Шох** (Der Nachweis von Insektizidrückstän-

den auf Pflanzenmaterial (Gemüse und Früchte) und die Trennung einzelner Schädlingsbekämpfungsmittel mit Hilfe der Papierchromatographie. Müller R., Ernst G., Schoch H.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, 48, № 3, 152—197 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод экстракции из различных фруктов и овощей, а также разделения и идентификации при помощи хроматографии на бумаге следующих инсектицидов: альдрина, дильдрина, ДДТ, ГХЦГ, паратиона, хлортиона, диазинона и малатиона. Исследованы остатки на следующих фруктах и овощах: яблоки, груши, абрикосы, персики, земляника, вишни, салат шпинат, цветная капуста, помидоры, картофель. Метод анализа включает экстракцию в течение 6—8 час. растительного материала, очистку полученного экстракта, определение остатка инсектицида в очищ. экстракте хроматографией на бумаге. В качестве р-рителей применяли: петр. эфир гексан и пентан. Фрукты и овощи измельчали ножом на маленькие кусочки, для обезвоживания которых в процессе экстракции в прибор помещали Na_2SO_4. Полученный экстракт делят на 3 ч.: 1 и 2 ч. служат для определения в них группы хлорированных углеводородов или эфиров фосфорной к-ты, 3 — остается в резерве. Экстракт для очистки от жиров, восков, масел и липоидов обрабатывают CH_3CN, вымораживают или взбалтывают с дымящейся H_2SO_4 (к-той), а затем пропускают через колонку с окисью Al. В случае определения хлорированных углеводородов хроматограмму проявляют обработкой последовательно 0,05 н. р-ром $AgNO_3$, формальдегидом, 2 н. р-ром KOH и смесью $HNO_3 + H_2O_2$. Для определения эфиров фосфорной к-ты хроматограмму обрабатывают 5%-ным р-ром Br_2 в CCl_4 и затем облучают кварцевой лампой. Чувствительность метода 10—200 γ. Приведены рисунки применяемых приборов и приспособлений. Л. Вольфсон

22532. **Разделение и идентификация хлорированных органических пестицидов методом хроматографии на бумаге. X. Чувствительность хроматогенного агента для открытия пестицидов в хроматограммах.** Митчелл (Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. X. The sensitivity of the chromogenic agent for the detection of pesticides in the chromatogram. Mitchell Lloyd C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, 40, № 1, 294—302 (англ.)

Проверена чувствительность хроматогенного агента, состоящего из $AgNO_3$ и 2-феноксиэтанола в водн. C_2H_5OH, при экспозиции сильным УФ-светом. Удовлетворительные положительные пробы, без перегрузки бумаги, получаются с 37 из 40 исследованных пестицидов при наличии в-ва в кол-ве 5 *мкг* или 5 *мкл*. Исследованы следующие препараты: альдрин; арамит; ГХЦГ; бутиловый, изопропиловый и γ-бутоксипропиловый эфир 2,4-Д; γ-бутоксипропиловый эфир 2,4,5-Т; каптан; хлордан; хлортион; глиодин; 2,4-Д; ДДА; ДДД (ротан); ДДЕ; ДДТ; 2,4-дихлорбензофенон; 4,4-дихлорбензофенон; 2,4-дихлорфенол; 2,4-дихлорфеноксиэтанол; далапон; дильдрин; диптерекс; дилан; эндрин; гептахлор; изодрин; линдан; 2М-4Х; метоксихлор; тритизан; пертан; *о*-фенилфенол; фигон; спергон; сульфенон; 2,4,5-Т; тирам; токсафен; 1,2,4-трихлорбензол. Л. Вольфсон

Часть IX см. РЖХим, 1958, 15562

22533. **Основанный на отгонке в вакууме метод определения соотношения летучей и нелетучей части в аэрозольных препаратах.**— (Tentative method for determining volatile-non-volatile ratios of aerosol formulations — vacuum distillation method.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 238, 269 (англ.)

Навеску препарата (~ 50 *г*) нагревают ~ 30 мин. в колбе при 49°/0,028 *мм*, затем колбу взвешивают и повторяют операцию 3—4 раза до достижения постоянного веса колбы. Содержание летучей части находят по разности в весе. К. Швецова-Шиловская

22534. **Изучение действия средств защиты растений и регуляторов роста на состав растений, особенно на биохимические свойства.** Шуфан, Шлотман, Вейнман (Maßnahmen zur Prüfung der Wirkung phytoprotektiver und wachstumsregelnder Mittel auf Pflanzenqualität, insbesondere auf biochemische Wertmerkmale. Schuphan W., Schlottmann H., Weinmann W.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, 53, № 4, 73—80 (нем.)

Изучались влияние пестицидов на пищевые качества капусты и томатов и токсичность обработанных продуктов для теплокровных. А. Седых

22535. **Об опасности хронического отравления, связанного с применением фитофармацевтических препаратов в сельском хозяйстве.** Дормаль (Les risques d'intoxication chronique inhérents à l'usage des produits phytopharmaceutiques en agriculture. Dormal Simone), J. pharmac. Belgique, 1956, 11, № 9—10, 426—468 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Обзор. Библ. 127 назв. А. Травин

22536. **Возможные остатки линдана или γ-ГХЦГ в хлебных продуктах из пшеницы, обработанной этим инсектицидом. Часть 1. Остатки линдана в хлебе.** Броджони (Sulla entità di eventuali residui di lindano o gammaesano nei prodotti di trasformazione degli sfarinati di frumento disinfestato con tale composto. Nota I. I residui del lindano nel pane. Brogioni Manlio), Chimica, 1957, 33, № 8, 323—325 (итал.)

В хлебе разного веса, выпеченного из пшеничной муки, к которой добавлен линдан (I) в кол-ве 1 и 2 *г/кг*, I был найден только в мякише, но не в корке. Кол-во найденного I возрастало с весом выпеченного хлеба и влажностью его мякиша. К. Герцфельд

22537. **Влияние почвенных инсектицидов на вкус овощных культур.** Хинрейнер, Саймон (Effects of soil insecticides on flavor of vegetable crops. Hinreiner Elly, Simone Marion), Hilgardia, 1956, 26, № 1, 76—85 (англ.)

ГХЦГ даже в дозе 0,56 *кг/га* придает сильный посторонний запах консервированной моркови и батату (Б). Этот запах выражен менее интенсивно у свежих корнеплодов и сильнее в их соке. Линдан (I) также сообщает посторонний запах консервированным овощам. В дозе 1,12 *кг/га* даже 99,9%-ный γ-ГХЦГ (II) сообщает значительный привкус картофелю, однако Б и морковь, обработанные ГХЦГ, хотя и отличались от контроля, но не имели нежелательного привкуса. Значительных преимуществ II перед I не отмечено. В случае применения на Б не выявлено преимуществ I даже перед технич. ГХЦГ, так как хотя в случае применения I привкус Б был менее неприятным, все же наличие его не позволяет применять I на овощах, подлежащих консервированию. Морковь, выращенная в 1-й год после внесения в почву 0,56 *кг/га* ГХЦГ или 1,12 *кг/га* I, в обоих случаях обладала посторонним привкусом, на 2-й год морковь на участках с ГХЦГ обладала таким же посторонним запахом, как и в 1-й год, а на участках с I заметного ухудшения вкусовых качеств не наблюдалось. Альдрин (III) и дильдрин (IV) при рациональном применении влияния на вкус овощей не оказывают. Применение IV даже в дозе 11,2 *кг/га* вызвало значительное изменение вкуса Б лишь в одном случае, однако повторные опыты не подтвердили этого результата. При дозе III 5,56 *кг/га* отмечено незначительное ухудшение вкусо-

вых качеств моркови и Б. Эндрин в дозе 5,56 *кг/га* влияния на вкусовые качества всех трех культур не оказывал. Обработанный изодрином свежий и консервированный Б обладал посторонним запахом, а на вкусовые качества свежего картофеля этот инсектицид не влиял. Хлордан и гептахлор даже при сравнительно высоких дозах (22,4 и 11,2 *кг/га*) не вызывали ухудшения вкусовых свойств; хотя отмечена тенденция к появлению слабого постороннего запаха у консервированных продуктов через 6 месяцев хранения. ДДТ и паратион испытаны только на картофеле в течение года. Ни в одном случае изменения вкусовых свойств не обнаружено. Ю. Фадеев

22538. **Действие на человека малатиона при его применении в населенных областях. Калвер, Каплан, Тилен** (Consideration of human exposure to malathion used in populated areas. Culver Dwight, Caplan Paul, Thielen William), Mosquito News, 1956, 16, № 2, 81—83 (англ.)

При авиаопрыскивании малатионом (I) (0,51 *кг/га*) кол-во препарата, попадающее на кожу и вдыхаемое человеком, находящимся на открытом воздухе, во время обработки соответственно в 50 000 и 70 000 раз меньше доз, смертельных для теплокровных. Не отмечено изменения активности холинэстеразы в крови человека, находившегося в течение 2 недель в зоне опрыскивания I и получившего 696 *мг* I, путем вдыхания и 2,565 *мг* нанесением на кожу. На основании полученных данных сделан вывод о безопасности проведения однократного опрыскивания I (0,51 *кг/га*) для борьбы с москитами в населенных пунктах. А. Седых

22539. **Послеуборочные остатки инсектицидов в овощах и полевых культурах при обработке листьев и почвы. Эруин, Мискус, Хоскинс** (Harvest residues of insecticides in vegetable and field crops resulting from foliage and soil application. Erwin W. R., Miskus R. P., Hoskins W. M.), Hilgardia, 1956, 26, № 1, 86—106 (англ.)

На большом числе опытов изучена продолжительность сохранения остатков инсектицидов на различных растениях при обработке надземных частей и почвы. При обработке надземных органов 1,5%-ным дустом линдана (I) первоначально довольно большие остатки (11 *мг/кг* на брокколи и 3,1 *мг/кг* на кочанной капусте) через 9 дней снизились до 0,2—0,3 *мг/кг*, а через 17 дней до < 0,1 *мг/кг*, на сельдерее при той же обработке первоначальный остаток был 1,5—2,0 *мг/кг*, а через 7 дней снизился до < 0,1 *мг/кг*. На соцветиях артишоков через 12 и 24 дня после интенсивного опрыскивания обнаружено соответственно 0,9 и < 0,1 *мг/кг* I. Дусты гептахлора (3%) (II), альдрина (3%) (III) и дильдрина (1,5%) (IV) ни в одном случае не дали на зрелых томатах даже начальных осадков выше 0,05 *мг/кг* вследствие плохого прилипания дустов к зрелым томатам. Остатки в мякоти арбузов через 26—41 день после обработки их 1,5%-ным дустом и эмульсией IV составляли ⩽ 0,1 *мг/кг*, но наружный слой толщиной в 3 *мм* содержал от 0,2 до 0,4 *мг/кг* IV. Остатки паратиона (V) при обработке 2%-ным дустом на сформировавшихся головках артишоков равны 0,7—2,8 *мг/кг*, а на брюссельской капусте 0,9 *мг/кг*, но в течение 2 недель в обоих случаях снизились до < 0,1 *мг/кг*. Начальные остатки V на листьях артишоков, равные 9—17,7 *мг/кг*, снижались через 9 дней до ⩽ 0,3 *мг/кг*. На шпинате, собранном и законсервированном через 5 дней после обработки дустом V, остатки равнялись 0,9 *мг/кг*, а через 17 дней < 0,05 *мг/кг*. Малатион на артишоках едва обнаруживался (< 0,2 *мг/кг*) через 2 дня после опыливания 4%-ным дустом, а остатки на капусте, равные 9,6 *мг/кг*, снизились за 5 дней до 0,6 *мг/кг*. Начальный остаток хлортиона на артишоках 0,8—1,2 *мг/кг* за 9 дней снизился до ⩽ 0,5 *мг/кг*. Остатки ОМПА (VI) на брюссельской капусте равны через 14 дней 8,3 *мг/кг*, 21 день 2,1 *мг/кг* и с трудом обнаруживались через 44 дня. Через 1 неделю после опрыскивания сахарной свеклы VI в целых растениях содержались 0,5 *мг/кг* VI, а в корне < 0,1 *мг/кг*. При обработке почвы технич. ГХЦГ (VII) в дозе 28 *кг/га* в моркови содержалось 0,6 *мг/кг* VII, что было эквивалентно 0,1 *мг/кг* γ-изомера (VIII) при определении биологич. методом. После консервирования содержание VIII снизилось до < 0,05 *мг/кг*. Такие же результаты получены с бататом. Консервированная спаржа и консервированные томаты, выращивавшиеся на почве, обработанной VII в дозах соответственно 31 и 22,4 *кг/га*, не содержали определимых кол-в VIII. Остатки I при обработке почвы в основном такие же, как и при обработке VII. При дозе 5,56 *кг/га* морковь к моменту уборки содержала 0,4—0,5 *мг/кг* I, а батат совсем не содержал остатков I. Анализ почвы показал, что через 43—57 дней содержание VIII равно 0,05—0,12 *мг/кг*. Хлордан нельзя было определить биометодом ни в батате, ни в свежей или консервированной моркови, выращивавшихся в почве, обработанной дозой 11,2 *кг/га*. При дозе 11,2 *кг/га* содержание II в моркови и батате было < 0,05 *мг/кг*. Содержание III в свежей моркови при дозе 11,2 *кг/га* составляло 0,05 *мг/кг* по биометоду и 0,15 *мг/кг* при анализе на Cl. При дозе 5,56 *кг/га* III в свежей и консервированной моркови не обнаружен. В батате и картофеле определение III при этой дозе проводилось только на Cl и дало отрицательные результаты. Содержание остатков III в спарже при дозе 8,5 *кг/га* через 3 дня было 0,4 *мг/кг*, а через 21 день 0,1 *мг/кг*. Найдены остатки изодрина в консервированных моркови и батате при обработках почвы в дозах 3,36—5,56 *кг/га*, а остатки эндрина и IV в моркови и картофеле не обнаружены. Ю. Фадеев

22540. **Оценка эффективности некоторых акарицидов и инсектицидов и влияние их на вкусовые качества культур. Линсли** (Evaluation of certain acaricides and insecticides for effectiveness, residues, and influence on crop flavor. Linsley E. Gorton), Hilgardia, 1956, 26, № 1, 1—6 (англ.)

Арамит (I) эффективен против клещей *Tetranychus bimaculatus* (Harvey) на яблонях, грушах и персиках, против *T. pacificus* (Mc Gregor) на миндале и *Metatetranychus ulmi* (Koch) на яблонях и грушах. Остатки I были < 0,1 *мг/кг* на свежих и консервированных грушах и в яблочном соке. Однако плоды груш через 2,5—11 месяцев и персиков через 1,5—7,5 месяцев хранения обладали привкусом. Хлорбензилат, генит-876 и димит также эффективны против этих клещей и дают небольшое кол-во остатков, но после продолжительного хранения обработанные плоды изменяют вкусовые качества. Генит-923 эффективен против *T. bimaculatus* и *M. ulmi* на грушах и против *T. pacificus* на персиках и миндале; при обработке до цветения на вкусовые качества персиков и груш отрицательного влияния не оказывает. Овотран наряду с высокой эффективностью против перечисленных видов клещей не влияет на вкусовые качества плодов. Сульфенон дал разноречивые результаты и оказывал отрицательное влияние на вкусовые качества. Малатион и диазинон дают хороший первоначальный токсич. эффект, но не обладают длительным действием. Систокс дал блестящие результаты. Отрицательного влияния на вкусовые качества все 3 препарата не оказывают. ОМПА эффективен против *M. ulmi* и не влияет на вкусовые свойства. В борьбе с проволочником *Limonius canus* (Le Conta) хорошие результаты дали почвенные обработки (указаны дозы в *кг/га*):

альдрином (II) 2,24—5,56, гептахлором (III) 2,24—5,56, дильдрином (IV) 2,24—5,56, хлорданом (V) 5,56—1,12, эндрином (VI) 2,24—5,56, изодрином (VII) 2,24—5,56 и ДДТ 11,2—44,8. Обработки эффективны в течение года или нескольких лет. Остатки **II, III, IV, V** и **VI** не обнаружены и соответственно не отмечено влияние на вкусовые качества овощей. В консервированных моркови и батате найдено небольшое кол-во остатков VII, а через 3 месяца хранения отмечен посторонний запах. В одном из опытов свежий батат с почвы, обработанной VII, обнаружил нежелательное изменение вкусовых свойств, но остатков **VII** в нем не обнаружено. Ю. Фадеев

22541. **Влияние акарицидов на вкусовые качества миндаля и консервированных фруктов. Хинрейнер, Саймон** (Effects of acaricides on flavor of almonds and canned fruits. Hinreiner Elly, Simone Marion), Hilgardia, 1956, **26**, № 1, 35—45 (англ.)

Изучено влияние акарицидов генита-923 (I), овотрана (II), арамита (III), сульфенона (IV), малатиона (V), хлорбензилата (VI), диазинона (VII), димита (VIII), генита-876 (IX) и систокса (X) на вкусовые качества миндаля и других плодов. I отрицательно влияет на вкусовые качества груши, однако при обработке деревьев в стадии порозовения бутонов эта опасность невелика, а через 4,5 месяца хранения различия во вкусовых качествах обработанных плодов и контрольных исчезают. I и II не оказывают отрицательного влияния на вкусовые качества миндаля. III и IV в опытах на грушах оказали неблагоприятное влияние. V отрицательного влияния на виноград, арбузы и сушеный инжир не оказывал и только в 2 опытах отмечено некоторое ухудшение вкусовых качеств яблочного сока. VI, VII и VIII не вызывали изменений вкусовых качеств груш вскоре после консервирования, но после более длительного хранения развивался посторонний запах. X отрицательного влияния не оказывал, за исключением яблочного сока после хранения его в течение 6,5 месяцев. Не влиял на вкусовые качества также и IX. Ю. Фадеев

22542. **Послеуборочные остатки акарицидов, применяемых на листопадных плодовых деревьях. Мискус, Эруин, Хоткинс** (Harvest residues of acaricides used on deciduous fruits. Miskus R. P., Erwin W. R., Hoskins W. M.), Hilgardia, 1956, **26**, № 1, 46—59 (англ.)

В 3-летних полевых опытах изучено содержание остатков арамита (I), хлорбензилата (II), димита, генита-876, генита-923 (III), овотрана (IV), диазинона, ОМПА (V), малатиона, колофога, каратана, неотрана, интокса и систокса на плодах груш, персиков и яблонь. Обработки проводили обычными дозами за 24—27 дней до уборки урожая. Как на свежих, так и на консервированных плодах груш, только **IV**, а **III** только на свежих, дали остатки $> 0,1$ *мг/кг*. Содержание остатков III и IV на персиках равно соответственно 0,4—3,5 и 0,7—2,3 *мг/кг*. Это, очевидно, связано с тем, что поверхность персиков ворсистая и лучше задерживает препарат. В других опытах значительное содержание остатков на персиках дали **I** 0,3—0,8 *мг/кг*; на свежих грушах **II** 0,03 *мг/кг*, а **V** 0,6—1,2 *мг/кг* на свежих плодах и 0,1 *мг/кг* на консервированных. Содержание I в соке обработанных яблок составляло 0,7 *мг/кг*. Содержание остатков остальных препаратов на плодах было $< 0,1$ *мг/кг*. Ю. Фадеев

22543. **Сообщение об опытах по применению молотой серы на мелких участках каучуконосов в районе Кегалла в 1955 г. Пирис** (Report on the trial sulphur-dusting of rubber smallholdings in the Kegalla district in 1955. Pieris W. I.), Quart. Circ. Rubber. Res. Inst. Ceylon, 1955, **31**, № 3-4, 92—97 (англ.)

22544. **Борьба с корневой гнилью, вызываемой *Rhizoctonia crocorum* (Pers.), в Онтарио. Уитни** (The control of violet root rot in Ontario. Whitney N. J.), Canad. J. Agric. Sci., 1956, 36, № 4, 276—283 (англ.)

В полевых опытах обработка почвы против *Rhizoctonia crocorum* (Pers.) 4%-ным р-ром формальдегида (I) (1,196 *л/м*^{2}), известью (33,9 *г/м*^{2}), Bleaching powder (67,8 *г/м*^{2}) и CH_3Br (II) (93,3 *мл/м*^{2}) дала соответственно в год обработки 38,52, 35,9 и 5,7% пораженных корней моркови при 76,8% в контроле и на 2-й год после обработки 25,2; 38; 52,8 и 13,7% пораженных корней моркови при 59,5% в контроле. Обработка почвы тирамом (21,5 *г/м*^{2}), аэроцианамидом (31,1 *г/м*^{2}), 4- и 10%-ными р-рами I (1,196 *л/м*^{2}) и II (46,8 *мл/м*^{2}) дала соответственно 53,7; 84,2; 64,2; 42,7 и 11,7% пораженных корней моркови при 68,2% в контроле. На основании проведенных опытов для борьбы с *R. crocorum* рекомендуют I и II. А. Седых

22545. **Выбор фунгицидов для материалов, применяемых в кабельной промышленности. Яшин В. Б.**, Кабельн. техника, 1957, № 1-2, 42—46

С целью изыскания стойких фунгицидов, пригодных для предохранения материалов, используемых при произ-ве кабеля, исследовано 120 хим. препаратов. При предварительных испытаниях хорошие фунгицидные свойства показали: α- и β-нафтол, тимол, оксидифенил, трихлорфенолят Cu (I), трихлортиофенол (II), тетрахлор- и пентахлорфенол (III), Na-соль **III**, этилмеркурфосфат, этилмеркурхлорид, фенилмеркуроолеат (IV), фенилмеркурацетат (V), S, каптакс (VI), тиурам (VII), смесь альбихтола (VIII) и VII, сульфонафтол, трикрезилфосфат (IX), трибутираттриэтаноламин (X), гликолевый эфир (Э) II (XI), динитрофениловый Э дихлорфенола, этиловый Э диметилдитиокарбаминовой к-ты (XII), салициланилид (XIII). Na- и Zn-соль XIII (XIV), хлордан, динитророданбензол, препарат БЯ-2, диоцид, динитротрихлорбензол (XV). Фунгистатич. свойствами обладают ди-β-цианэтилсульфид, метилантранилат, фенилэтилуретан, оксиацетофенон. После введения в резиновые и полихлорвиниловые смеси **VI, VII, IX** и **X** сразу потеряли свои фунгицидные свойства; после теплового старения резины (30 суток, 65°) фунгицидными свойствами обладали **IV, V, VIII, XI, XIII, XIV** и **XV**. В кабельные полихлорвиниловые пластикаты вводились **I, VI, VII, VIII, XII** и **XIII**. После теплового старения (30 суток, 70°) испытание выдержал только **I**, однако он значительно снижает диэлектрич. свойства и придает зеленую окраску пластикату. Для придания изоляционным и шланговым резинам устойчивости к воздействию плесневых грибов рекомендуется в резиновую смесь вводить **VIII**, в шланговые резины, кроме **VIII**, можно вводить **XIII**. Наилучший эффект достигается в присутствии **VII**. И. Мильштейн

22546. **Определение остатков после опрыскивания яблок тетраметилтиурамдисульфидом и диметилдитиокарбаматом. Барр, Кларк, Джэкс** (Determination of tetramethyl thiuram disulphide and dimethyldithiocarbamate spray residues on apples. Barr Helen E., Clark P. J., Jacks H.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, **B38**, № 5, 425—432 (англ.)

Описан микрометод определения тетраметилтиурамдисульфида (I) и диметилдитиокарбаматов (II), на кожуре яблок, основанный на извлечении I и II $CHCl_3$, расщеплении их серной к-той, отгонке образующегося диметиламина с водяным паром в присутствии избытка щелочи и колориметрич. определения его по методу Холла и др. (Hall S. A. и др., Anal. Chem. 1951, **23**, 1866). Результаты анализов показали, что на яблоках, подвергшихся многократному опрыскиванию остатки **I** и **II** составляют 0,1—2,2 и 0,8—4,6 *мг/кг* со-

ответственно, т. е. меньше допускаемого в США кол-ва. М. Щербачева

22547. Первая восточноафриканская конференция по гербицидам. 1. Общее введение и обзор трудов конференции. Расселл. 2. Краткое изложение докладов и обсуждения. Датн. 3. Избирательность действия гербицидов. Уэйн. 4. Главные проблемы применения гербицидов в тропических и субтропических странах. Пфейффер. 5. Проблема сорняков в злаках в Восточной Африке. Каннингем-ван-Сомерен. 6. Честерфордский логарифмический опрыскиватель. Грегори (The 1st East African herbicide conference. A general introduction and review of the proceedings. Russell E. W. 2. Summary of papers and discussion. Duthie D. W. 3. Selectivity of herbicides. Wain R. L. 4. General aspects of chemical weed control in tropical and sub-tropical countries. Pfeiffer R. K. 5. The weed problem in East Africa with particular reference to cereals. Cunningham-van Someren G. R. 6. The Chesterford Logarithmic Sprayer. Gregory P.), E. Afric. Agric. J., 1957, 23, № 1, 1—5; 6—21; 22—24; 25—28; 29—33; 34—37 (англ.)

3. 2,4-Дихлорфенокси- и 2-метил-4-хлорфеноксимасляные к-ты не вредят бобовым даже в дозе 2,24 *кг/га*, а также могут быть использованы для борьбы с сорняками в посевах кукурузы и злаков в очень ранние фазы их роста. Наиболее злостный сорняк чайных и кофейных плантаций Восточной Африки — росичку (*Digitaria scalarum*) успешно уничтожает в малых дозах далапон.

4. Изложены предложения по улучшению и углублению исследований по борьбе с сорняками в тропиках. Гербициды при их испытании следует сравнивать не в чистом виде (действующие в-ва), а учитывая вводимые в препарат поверхностноактивные и вспомогательные в-ва. Не следует стремиться к очень быстрому поражению сорняков — это приводит к применению сверхвысоких доз, что отражается на урожае. 2М-4Х в условиях тропиков эффективнее 2,4-Д и дает бóльшую прибавку в урожае.

5. Описаны наиболее распространенные сорняки-злаки Восточной Африки. Для уничтожения *Polygonum convolvulus, Silene anglica, Spergula arvensis* и *Galium spurium*. применяют динитро-препараты.

6. Описаны принципы работы Честерфордского логарифмич. опрыскивателя (ЧЛО). Использование ЧЛО позволяет быстро установить оптим. дозу применения гербицидов в различных условиях, легко сравнить ряд препаратов по их эффективности, применить смеси препаратов, используя один гербицид в определенной конц-ии при изменяющейся конц-ии другого. Опрыскиватель закрепляется на самоходной тележке, которая движется с постоянной скоростью. Логарифмы доз вычисляются по номограмме. Приводятся эксперим. данные испытаний ЧЛО в Великобритании и Кении. Л. Стонов

22548. Испытание новых препаратов для предуборочного удаления листьев хлопчатника. Куликова М. В., Соц. с. х. Узбекистана, 1957, № 7, 19—22

В качестве дефолиантов для хлопчатника испытаны: 2%-ный р-р $CaCN_2$; хлорат Mg (I); хлорат-пентаборат Na (II); этилксантогенат Na (III); тройная смесь III + $(NH_4)_2SO_4$ + эндотал; пентахлорфенол, а также дессикант — арсенит Na. Наиболее эффективными дефолиантами при опрыскивании в ранние и поздние сроки являются I, II и III, причем I (в ранние сроки обработки) и III вызывают некоторое снижение урожая хлопка-сырца. В. Лившиц

22549 П. Производство гексахлорциклогексана в железных реакционных камерах. Туайхаус, Приндл (Production of benzene hexachloride in iron reaction chambers. Twiehaus Hobert C., Prindle Quentin T.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2744145, 1.05.56

Метод получения ГХЦГ аддитивным хлорированием C_6H_6 в жидкой смеси, содержащей C_6H_6 и Cl (с добавкой или без добавки N), в присутствии катализатора (или облучении) при полном отсутствии или при наличии H_2O в кол-ве < 50 ч. на 1 млн., в реакторе с достаточно большой железной поверхностью, находящейся в контакте с жидкой смесью. Р-ция протекает при т-ре (—100)—75°. При проведении р-ции при низких т-рах к смеси добавляют р-рители: CF_2Cl_2, $CFCl_3$ и другие полностью хлорированные или фторированные углеводороды, а также SO_2Cl_2, $SOCl_2$, CH_3COOH, C_2H_5COOH, $C_2H_2Cl_2$, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl, CH_3CCl_3 и соответствующие бромиды, йодиды и фториды. Продукт р-ции после отделения р-рителя и непрореагировавшего C_6H_6 содержит ГХЦГ с 21% γ-изомера. Л. Вольфсон

22550 П. Алкиламидопирофосфорные инсектициды. Кувер (Alkyl amido pyro-phosphorus insecticides. Coover Harry W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2756250, 24.07.56

Метод получения алкиламидов пирофосфорной (I) и полифосфорной к-ты основан на конденсации алкиламидов фосфорной к-ты с ангидридами органич. к-т, которая происходит при нагревании в присутствии катализатора (органич. и неорганич. к-ты, ангидриды, эфиры, BF_3 и его эфирный комплекс) и сопровождается отщеплением сложного эфира. Так, из 1 моля тетраметилдиамида метилфосфорной к-ты, 0,5 моля $(CH_3CO)_2O$ в присутствии следов BF_3 после 3 час. нагревания при 175—180° и отгонки 1 моля CH_3COOCH_3 (II) получен октаметилтетрамид пирофосфорной к-ты (III). Из 3 молей диметиламида фосфорной к-ты и 2 молей $(CH_3CO)_2O$ в присутствии трибутилбората (175—180°, 4,5 часа) после отгонки 3,6 молей II получен продукт, состоящий в основном из *симм*-гексаметилтриамида диметилфосфорной к-ты. Аналогично получены: гексаметилтриамид диэтилтрифосфорной к-ты, октаметилтетрамид диметилтетрафосфорной к-ты, октаэтилтетрамид III. В виде дустов, р-ров и водн. эмульсий I применяют в качестве инсектицидов. Рекомендованы смеси I с солями никотина, а также с ДДТ. Некоторые I являются также хорошими р-рителями для ацетиленовых углеводородов, в частности для C_2H_2 и диацетилена, и могут применяться для извлечения из газовых смесей. Г. Швиндлерман

22551 П. Способ удаления хлористой серы из содержащих ее диалкилхлортиофосфатов. Йонас (Verfahren zur Entfernung von Chlorschwefel aus chlorschwefelhaltigen Dialkoxyphosphorsulfochloriden. Jonas Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951718, 31.10.56

Для удаления S_2Cl_2 из содержащих ее диалкилхлортиофосфатов (применяемых в качестве промежуточных продуктов для получения инсектицидов, добавок к смазывающим в-вам и флотаторов) последние обрабатывают водн. р-ром SO_2 или соли H_2SO_3, предпочтительно на холоду. Примеры. Реакционную смесь, полученную хлорированием 0,75 *г-моль* Cl_2 р-ра 0,5 *г-моль* O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты в 200 *мл* C_6H_6, постепенно при 0—10° вносят при размешивании в 450 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_3, причем реакционная смесь почти теряет окраску; ее размешивают еще 15 мин., декантируют бензольный р-р и, после перегонки, получают 0,45 *г-моль* (~90%) очень чистого диэтилхлортиофосфата. Аналогично из 1 *г-моль* O,O-диметилдитиофосфорной к-ты получают 0,85 *г-моль* диметилхлортиофосфата высокой чистоты. Н. Эвергетова

22552 П. Способ получения 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроиндансульфокислоты и ее натриевой соли, обладающих фунгицидной активностью. Фейхтингер (Verfahren zur Herstellung von fungizid wirksamer 4,5,6,7,10,10-Hexachlor-4,7-endomethylen-4,7,8,9- tetrahydroindansulfonsäure bzw. von ihrem Natriumsalz. Feichtinger Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 963423, 9.05.57

Для получения указанной сульфокислоты (I) (положение сульфогруппы не установлено) через р-р 0,5 моля 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроиндана в 500 *мл* CCl_4 пропускают 8 *л* Cl_2 и 10 *л* SO_2 (4 часа, 20°) при облучении ртутной лампой «S500». 210 *г* масла, полученного после сульфохлорирования и отгонки р-рителя, обрабатывают 500 *мл* петр. эфира и выделяют 4,5,6,7,10,10-гексахлор-4,7-эндометилен-4,7,8,9-тетрагидроиндансульфохлорид (II), выход 22%, т. пл. 151° (из бзл.). Изменение времени и т-ры р-ции (10 час., 20° и 2 часа, 40°) снижает выход II до 8,7% и 9,1% соответственно, 0,01 моля II нагревают с 1 молем H_2O в запаянной трубке при 160°, переводят в I, выход 98%. I охарактеризована в виде S-бензилтиурониевой соли, т. пл. 200° (из воды), амида (выход 95%), т. пл. 185° (из бзл.), морфолида (выход 80%), т. пл. 157° (из бзн.-сп.), и циклопентилметиламида (выход 80%), т. пл. 154° (из бзн.-сп.). I и ее Na-соль применяют как фунгициды: водн. р-р Na-соли I в конц-ии 0,5—0,01% вызывает смертность фитопатогенных грибов (*Rhizoctonia solani, R. solani* f. *dianthi* и *Alternaria tenuis*). А. Грапов

22553 П. Средство борьбы с вредителями. Френш, Штаудерман, Финкенбринк (Schädlingsbekähpfungsmittel. Frensch Heinz, Staudermann Wilhelm, Finkenbrink Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 963282, 2.05.57

Для защиты растений, зерновых запасов и в гигиенич. целях применяют соединения общей ф-лы I (X — H, галоид (⩾4 атомов) или алкил, Y — H или алкил), получаемые действием $SOCl_2$ на соответствующие 2-атомные спирты. I применяют самостоятельно

```
CX—CX—CH—CY2—O
‖   |   |       \
‖  CX2  |        S=O   I
‖   |   |       /
CX—CX—CH—CY2—O
```

или в смеси с другими инсектицидами, овицидами, фунгицидами, гербицидами или удобрениями. При скармливании личинкам *Musca domestica* казеина, содержащего 0,0125% гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2-бисоксиметилен-5,6-сульфита (II), 100%-ная смертность личинок достигается через 1—3 дня. 0,01%-ная водн. эмульсия препарата № 1 (15% II + 75% диоксана + 10% алкилфенилового эфира полиэтиленгликоля (III)) убивает *Cimex lectularius* через несколько часов; 0,05%-ная эмульсия препарата, содержащего 15% II + 75% циклогексанона + 10% III, уничтожает *Euproctis chrysorrhoea* через 1—2 дня. Против листовых тлей (*Aphidae*) на *Cineraria* или *Chrysanthemum* препарат № 1 применяют в конц-ии 0,015%, против *Lymantria dispar* и против азиатской саранчи — в конц-ии 0,1%. 1 *мл* 0,3%-ного р-ра пентахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2-бисоксиметилен-5,6-сульфита (IV) вызывает через 45 мин. 100%-ную смертность *M. domestica*, находящихся на чашке Петри. IV сохраняет токсичность в чашке Петри (т-ра ~ 20°) в течение нескольких недель. 3%-ный дуст IV (наполнитель — смесь 88% талька + 9% каолина (СТК)) применяют против различных видов тараканов, напр. *Periplaneta americana*. 0,5%-ную водн. эмульсию смеси 30% IV + + 50% ацетона + 20% нонилфенилового эфира полиэтиленгликоля применяют в плодоводстве для борьбы с гусеницами *E. chrysorrhoea*. 3%-ный дуст тетрахлорбицикло-[2,2,1]-гептен-2-бисоксиметилен- 5,6 -сульфита (V) (наполнитель — СТК) предохраняет зерновые запасы от *Calandra granaria* при применении в отношении к весу зерна 1 : 1000. Дуст 20% пентахлорнитробензола и 20—40% II на тальке в дозе 2 *г* на 1 *кг* зерна применяют для защиты зерновых запасов от *C. granaria, Acanthoscelides obtectus*, проволочников и других вредителей. I не влияют отрицательно на всхожесть семян. А. Грапов

22554 П. Средство для отпугивания кровососущих насекомых. Кебиш (Abschreckmittel gegen blutsaugende Insekten. Käbisch Gerhard) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 959751, 14.03.57

В качестве репеллентов для кровососущих насекомых предложено применять фенилгликоль (I) и его производные: моно- и ди- простые и сложные эфиры, смешанные простые и сложные эфиры, циклич. ацетали (напр., 4-фенил-1,3-диоксалан), и замещ. в ядре I. В-ва применяют как составную часть мазей, кремов, жидкостей и масел для волос, масел против загара, мыла, моющих средств, парфюмерии и т. п. При нанесении на кожу фенилгликольмоноацетат, фенилгликольмоноэтиловый эфир и метиловый эфир фенилгликольмоноацетата полностью предохраняли от *Aedes aegypti* в течение 5 час., фенилгликольдиацетат — в течение 8 час., а взятый для сравнения диметилфталат — в течение 4 час.

К. Швецова-Шиловская

22555 П. Способ получения пестицидных дустов. Гёрниц, Дрейер, Протце (Verfahren zur Herstellungs staubförmiger Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Görnitz Karl, Dreyer Ferdinand, Protze Gernot). Пат. ГДР 13421, 25.06.57

Для получения пестицидных дустов действующее начало (ДДТ, ГХЦГ, хлорированные камфен (I) и производные нафталина, ротенон, динитрокрезол, *n*-хлорфенил-*n*'-хлорбензолсульфонат, N-трихлорметилтиотетрагидрофталимид (II)) сплавляют с жирными к-тами (III) и плав размалывают с носителями с добавкой соединений щелзем. тяжелых металлов, которые переводят III в нерастворимые в воде мыла. Примеры: а) 5 ч. ДДТ сплавляют с 1,5 ч. легкой фракции III, после охлаждения плав размалывают с 30 ч. каолина (IV), 63,05 ч. шиферной муки (V) и 0,45 ч. $Ca(OH)_2$; б) плав 4,5 ч. ДДТ, 0,4 ч. γ-ГХЦГ и 1,5 ч. отходов стеарина размалывают с 93,1 ч. V и 0,45 ч. $Ca(OH)_2$; в) плав 5 ч. I с 1 ч. III из сурепного масла размалывают с 25 ч. IV, 68,65 ч. V и 0,35 ч. $Mg(OH)_2$; г) 5 ч. II сплавляют с 1,5 ч. пальмитиновой к-ты и плав размалывают с 81,5 ч. IV и 0,75 ч. $Mg(OH)_2$, взмученного в двойном кол-ве воды, перед окончанием размола прибавляют 10 ч. гипса. А. Грапов

22556 П. Способ защиты кабелей и проводов инсектицидными, фунгицидными и бактерицидными средствами. Зейдель (Verfahren zum Schutz von Kabeln und Leitungen durch insektizide, fungizide und bakterizide Schutzmittel. Seidel Karl-Heinz). Пат. ГДР 10010, 16.12.52

Для защиты кабелей, проводов и оплеток применяют не имеющие тенденции к кристаллизации р-ры инсектицидов (И) в мягчителях (палатинол, мягчитель ВН, трикрезилфосфат (I), церезин и т. д.) с добавками фунгицидов (Ф) и бактерицидов (Б) (крезол (II), *o*-оксидифенил (III), хлорамин и т. д.). ГХЦГ может быть также нанесен возгонкой на наполнитель каучука (каолин, мел, аморфит, литопон и т. д.), который затем пропитывают жидким Ф или Б (напр., II) или р-ром Ф или Б в трудно летучем органич. р-рителе (напр., III). Для получения исходного И тех-

нич. ГХЦГ экстрагируют трихлорэтиленом, отделяют нерастворившуюся часть и получают продукт, содержащий 40% γ-ГХЦГ. С этой же целью применяют обогащенный ГХЦГ (29—30% γ-изомера), полученный хлорированием бензола при освещении светом с определенной длиной волны. Примеры. В 175 ч. парафина или церезина растворяют 8—14 ч. ГХЦГ, обработанного вышеописанным образом, 8—14 ч. обогащенного ГХЦГ и 5 ч. II. В 175 ч. палатинола АН или I растворяют 20 ч. обработанного ГХЦГ и 50 ч. II. Полученные составы применяют при изготовлении пластмасс. На мел, аморфит, каолин и литопон сублимацией наносят 4—10% смеси изомеров ГХЦГ (13—15% γ-изомера), затем пропитывают 3%-ным II и состав применяют как наполнитель для пластмасс и резиновых смесей. А. Грапов

22557 П. Протравители семян (Désinfectants de semences) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1108594, 16.01.56

Новые протравители семян (ПС), обладающие фунгицидным и защитным действием, имеют общие ф-лы R′As(SCOR)₂ и (R′)₂AsCOR, где R и R′ — алифатич., ароматич. и гетероциклич. радикалы. Описано получение следующих соединений. К р-ру 36 *г* монотиобензоата K (I) в 200 *мл* воды приливают р-р 10,6 *г* окиси метиларсина (II) в 100 *мл* воды, смесь перемешивают, подкисляют разб. CH_3COOH и выделяют 33 *г* димонотиобензоата метиларсина, т. пл. 62° (из петр. эф.). Аналогично из 40 *г* *n*-хлормонотиобензоата K (III) получают 40,2 *г* ди-*n*-хлормонотиобензоата метиларсина, т. пл. 122°, а из 70 *г* пентахлормонотиобензоата K 61 *г* дипентахлормонотиобензоата метиларсина. К р-ру 10 *г* I в 100 *мл* ацетона прибавляют р-р 14 *г* хлористого фениларсазина в 100 *мл* ацетона, смесь кипятят 2 час, добавляют воды и получают 18,3 *г* монотиобензоата фениларсазина, т. пл. 169°. К 15,2 *г* монотиоуксусной к-ты в 100 *мл* C_6H_6 приливают р-р 10,6 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 и получают 22 *г* димонотиоацетата метиларсина, т. кип. 148—150°. К р-ру 33,6 *г* окиси фениларсина и 12 *г* NaOH в 1 *л* воды прибавляют р-р 40 *г* I в 500 *мл* воды и получают димонотиобензоат фениларсина, т. пл. 131—132°. Р-р 14,2 *г* хлористого дифениларсина в 130 *мл* тетрагидрофурана кипятят с 12 *г* III и выделяют монотио-*n*-хлорбензоат дифениларсина, т. пл. 87—88°. Смеси новых ПС с тальком, содержащие 5—075% As, эффективнее Hg-органич. препаратов и формальдегида. С. Яворовская

22558 П. Уничтожение вредителей, в особенности грибов, поражающих растения. Дост, Беркенбос (Bekämpfung von hauptsächlich Pflanzen befallenden Schädlingen, insbesondere von Pilzen. Dost Nicolaas, Berkenbosch Rinke) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 964547, 23.05.57

Комплексы (I) N-моно- и дизамещенных *о*-, *м*- и *n*-нитрозоанилинов, каждый радикал которых при N имеет ⩽16 атомов С, с солями металлов ($CuCl$, $CuCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Ni(ClO_4)_2$, $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $SnCl_2$, $SbCl_3$ и $CaCl_2$) применяют как фунгициды в виде дустов на тальке, меле или глине, водн. суспензий, эмульсий, р-ров в CCl_2Br_2, $CH_3OC_2H_5$, эфире или в виде аэрозолей. Размер частиц I в водн. суспензиях ⩽5 μ, что достигается добавлением в реакционную смесь при получении I 0,5—5% ионогенных диспергаторов (тритон X-155 (II), спан, свин). К 1 молю *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$ (III) в 600 *мл* ацетона прибавляют 0,5 моля $CuCl_2$ в 70 *мл* CH_3OH и получают 2·(*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$)·$CuCl_2$ (IV), выход 90%. К р-ру 0,05 моля CuCl в 60 *мл* формамида прибавляют 0,05 моля III в 32 *мл* ацетона и выделяют *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4NO \cdot CuCl$ с выходом 80%. В р-р 280 *г* *n*-$(C_6H_5NH)C_6H_4NO$ (V) и 20 *г* II в 2,6 *л* ацетона вносят 113 *г* $CuCl_2$ в 120 *мл* CH_3OH и получают 2(*n*-$(C_6H_5NH)C_6H_4NO$)·$CuCl_2$ (VI) с выходом 97%, размер частиц 3 μ. 0,1 моля V и 0,033 моля $FeCl_3$ дают аналогично 3·(*n*-$(C_6H_5NH)C_6H_4NO$)$FeCl_3$ (VII). В р-р 0,25 моля *n*-$(C_2H_5)(C_6H_{11})NC_6H_4NO$ и 0,5 *г* II в ацетоне прибавляют 0,125 моля $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 20 *мл* CH_3OH и получают с выходом 80% 2(*n*-(C_2H_5)·$(C_6H_{11})NC_6H_4NO$)$CuCl_2$. IV применяют в виде водн. суспензии, VI в виде водн. суспензии препарата, содержащего 50% VI, 46% аттапульгита и 4% *втор*-алкилсульфата Na. Препарат, содержащий 24% VII, 40% Rectiflow 65 (углеводородное масло с т. кип. 316—409°), 30% H_2O и 6% II, применяют в виде масляной эмульсии. Фунгицидная активность I изучена в борьбе со ржавчинами бобов и ржи, с *Septoria* на сельдерее и с фитофторой на картофеле и томатах. По силе действия IV, 2($(CH_3)_2NC_6H_4NO$)·$CdCl_2$ и VI превосходят хлорокись Cu (конепрокс) в 24,6—91 раз, диметилдитиокарбамат Fe (аафертис) — в 12,9—29,2 раза и этиленбисдитиокарбамат Na (дитан) — в 9,7—11,9 раз. А. Грапов

22559 П. Фунгицидные и бактерицидные средства. Бекке, Флиг, Штадлер (Fungizide und bakterizide Mittel. Becke Friedrich, Flieg Oskar, Stadler Robert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960866, 28.03. 57

Фениловые и галоидфениловые эфиры акриловой и метакриловой к-т, активные в качестве фунгицидов и бактерицидов, получают взаимодействием фенолов и галоидфенолов с соответствующими хлорангидридами к-т в присутствии в-в (гидрохинон, пирогаллол, аминофенолы), задерживающих полимеризацию, а также взаимодействием замещ. и незамещ. фенолов с CH≡CH и CO_2. К 47 ч. фенола при 70° прибавляют 56 ч. CH=CHCOCl, содержащего гидрохинон, и после нагревания смеси (2—3 час., 70°) получают 30 ч. фенилакрилата (I), т. кип. 90—91°/10 *мм*. Аналогично получают *n*-хлорфенилакрилат (II) и -метакрилат, т. кип. 115°/14 *мм*, 2,5-дихлорфенил-(III) (т. кип. 118°/1,9 *мм*), 2,4,5-трихлорфенилакрилаты (IV), т. пл. 64—65°, а также соответствующие эфиры *n*-хлор-*о*-крезола и хлорированных ксиленолов. Перечисленные эфиры в виде р-ров в подходящем р-рителе или дустов на тальке, кизельгуре, каолине или меле применяют для консервирования бумаги, текстиля и дерева, защиты растений и дезинфекции. Полное подавление *Aspergillus niger* получено при применении (указаны в-во и конц-ия в %): I, 1,25; II, 0,15; III, 0,15; IV, 0,038; фенола, 5, *n*-ClC_6H_4OH (V), 1,25; 2,5-$Cl_2C_6H_3OH$ (VI), 0,3; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2OH$ (VII), 0,075; а также при применении эфиров пропионовой к-ты и фенола, V, VI и VII при конц-ии 10, 0,63, 0,31 и 0,15% соответственно. А. Г.

22560 П. Приготовление концентрированного клейкого противогнилостного состава из бурых водорослей. Такахаси (耐腐性紅藻濃厚糊の製造法. 高橋武雄) [高橋武雄, 八木熊吉, Такахаси такэо, Яги кумакити]. Японск. пат. 2848, 26.04.55

Противогнилостный состав получают осаждением на водорослях гексаметилентетрамина. Для этого 10 *кг* водорослей *Gloiopeltis furcata* обрабатывают 1 час р-ром 5 *кг* конц. HCl (к-та) в 100 *л* воды при 20°. К 120 *кг* полученной массы добавляют 5 *кг* NH_4OH, затем 5—10 *л* формалина. Аналогично 10 *кг* водорослей «гиннансо» (произрастают на о-ве Хоккайдо) 1 час обрабатывают водн. р-ром Na_2O_2, затем 2 *кг* H_2SO_4 в 30 *л* воды оставляют на 24 часа, обрабатывают NH_4OH и формалином. Н. Швецов

22561 П. Метод и состав для уничтожения растительности. Масселл (Method and composition for the control of the growth of vegetation. Mussell Dorsey R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2747982, 29.05.56

Активные в качестве гербицидов 4-галоид-2,6-ди-*втор*-бутилфенолы (I) (где галоид — Cl или Br) получают действием Cl_2-газа или Br_2 на 2,6-ди-*втор*-бутилфенол при 25—60° с последующим фракционированием в вакууме; 4-хлор-2,6-ди-*втор*-бутилфенол имеет т. кип. 170°/2 *мм*, 4-бромпроизводное кипит при 170,5°/10 *мм*. I применяют как для внесения в почву на глубину ⩾1,25 *см* до прорастания семян (22—44 *кг/га*), так и для опрыскивания растений (3,3—28 *кг/га*); в больших конц-иях I стерилизуют почву. С помощью I достигнуто 100%-ное подавление роста росички, немецкого и японского проса без вреда для кукурузы, ржи, хлопчатника, сорго, лугового мятлика, овсяницы красной. I применяют в виде водн. эмульсий, которые готовят из концентратов (состоящих, напр., из 25 вес. ч. I, 10 вес. ч. поверхностно-активного в-ва (тритон X-155) и 65 вес. ч. ксилола).

Г. Швиндлерман

22562 П. **Регулирование роста растений с помощью хлор(бром)фенилцианакриловых кислот и их производных.** Лиджетт, Вулф (Plant growth regulation with chlorophenyl cyanoacrylic acids and derivatives). Пат. США 2749229, 5.06.56; (Bromophenyl cyanoacrylic acids and derivatives). Пат. США 2749231, 5.06.56 (Ligett Walde B., Wolf Calvin N.) [Ethyl Corp.].

Соединения типа $XC_6H_4CHC(CN)COY$ (I) (где X — *м*-, *n*-Cl- (пат. 2749229), *о*-, *м*-, или *n*-Br- (пат. 2749231)-α-циано-β-(галоидфенил)-акриловые к-ты (II) и их эфиры, соли с металлами, органич. основаниями, металлорганич. соли) являются активными рострегулирующими в-вами. С изменением Y I приобретают необходимые вторичные свойства — растворимость в воде или органич. р-рителях, летучесть, стойкость к выветриванию, бактериостатич. и фунгицидные свойства и т. д. Для получения I, где X = *n*-Br, Y = ONa (III), 8,5 *г* циануксусной к-ты (IV) в 34 *мл* воды нейтрализуют 5,3 *г* Na_2CO_3 в 9 *мл* воды; при 40° добавляют 0,6 *г* NaOH в 42 *мл* воды, затем в течение 1 часа прибавляют 17,5 *г* *n*-бромбензальдегида (V) и 2 часа перемешивают при этой же т-ре. После охлаждения до 25° выпадает кристаллич. продукт; выход 18,6 *г*. Аналогично (взяв вместо V 13,8 *г* *n*-хлорбензальдегида) с 90%-ным выходом получают I, где X = = *n*-Cl, Y = ONa (VI). Подкисляя водн. р-ры III и VI HCl-к-той, в осадке почти количественно получают соответствующие к-ты — I, X = *n*-Br, Y = OH, т. пл. 208—210°; I, X = *n*-Cl, Y = OH, т. пл. 189—191,5°. Аналогично получена I, X = *м*-Cl, Y = OH, т. пл. 169—171°. Эфиры II получают взаимодействием соответствующих эфиров IV с галоидбензальдегидом; в случае BrC_6H_4CHO катализатором служит пиперидинбензоат. Соли II получают нейтр-цией оснований II; металлорганич. соли — из Na-солей II и металлоорганич. галоидопроизводных. I способны задерживать рост растений, образование почек, цветов, плодов. Так, при опрыскивании молодых растений томатов суспензиями I растения в течение 21 дня отставали в росте и при этом необычно кустились, давая множество пазушных побегов; в дальнейшем обработанные растения догоняли по высоте необработанные. Торможение роста с помощью I достигнуто на кукурузе, травах, бобовых культурах, овощах, цветах. Бархатки, опрыснутые II, цвели на 4—12 дней позже обычного; при этом цветы имели нормальный цвет и вид. С помощью I задерживается почкование и цветение цитрусовых, яблонь, груш, вишни, персиков, а также декоративных деревьев и кустарников. I задерживают прорастание клубнеплодов, в частности картофеля, на срок до 4 месяцев. Чтобы I действовали на растение, достаточно обработать хотя бы один лист; так, у томатов обработанный лист увядал, а само растение через 10 дней было в три раза ниже, чем контрольные растения. I применяют как самостоятельно, так и в смеси с гербицидами, инсектицидами и т. д., а также с удобрениями. Для опрыскивания растений готовят суспендируемые в воде порошки, содержащие I, инертный наполнитель и поверхностно-активное в-во; применяют также р-ры I в органич. р-рителях и эмульсии типа «масло в воде», которые готовят из концентратов, содержащих I, р-ритель и поверхностноактивное в-во. I могут быть применены также для внесения в почву. Для обработки семян наиболее пригодны дусты I с глиной, тальком и т. п. наполнителями.

Г. Швиндлерман

См. также: Инсектициды: синтез 21539; анализ 21232; 8259Бх; токсикология 21922, 21928, 21929; 9391Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 21405; произ-во 22352; анализ 23033, 23082; зависимость активности от хим. строения 8620Бх; консервирование древесины 22812, 22815, 22816, 22820—22822, 22843—22847, 22849. Регуляторы роста: синтез 21543; выделение из растений 8264Бх; произ-во 22367; анализ 8662Бх; действие на растения 8825Бх, 8826Бх; защитное действие против излучений 9035Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

22563. Новая исследовательская лаборатория фирмы Firmenich & Cie. Штолль (Das neue Forschungslaboratorium von FIRMENICH und CIE. Gekürzter Vortrag von Max Stoll.—), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 7, 193, 194, 196 (нем.)

Описана планировка, организация и оборудование исследовательской хим. лаборатории.

А. Войцеховская

22564. Успехи исследования эфирных масел в Италии. Ла-Фаче (Fortschritte bei der Erforschung der Essenzen in Italien. La Face Francesco), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 3, 152, 157—158 (нем.)

Обсуждаются успехи Италии в области механизации технологич. процессов получения цитрусовых масел (подготовка материала, экстракция, отделение), анализа с применением УФ-спектрофотометрии, исследования условий произрастания и видов различных эфиромасличных культур.

Е. Шепеленкова

22565. Эфирные масла ветиверии и цитронеллы, выращенных в Сомали. Пьетрамеллара (Su essenze di vetiver e di citronella da coltivazioni della Somalia. Pietramellara Filippo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 2, 60—63 (итал.)

Доклад на I Международном конгрессе по изучению эфирных масел (Италия, март 1956 г.). Описаны свойства эфирных масел ветиверии (*Vetiveria zizanioides*) и цитронеллы (*Cymbopogon nardus* и *C. winterianus*) в настоящее время интродуцируемых в Итальянском Сомали.

А. Верещагин

22566. О присутствии окисей сесквитерпенов в эфирных маслах Трейбс (Sulla presenza di ossidi sesquiterpenici negli olii essenziali. Treibs W.), Riv. ital. essenz profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 1, 9—12 (итал.)

Доклад на I Международном конгрессе по изучению эфирных масел (Италия, март 1956 г.). Описаны сесквитерпеновые окиси, встречающиеся в эфирных маслах герани, валерианы, гвоздики и сандалового дерева. Предложена классификация сесквитерпенов

по составу продуктов дегидрирования: 1) образующие продукты ароматич. ряда; 2) образующие продукты типа азуленов; 3) образующие как ароматич. в-ва, так и азулены. Указано, что окиси являются продуктом биохим. превращения терпенов. А. Верещагин

22567. **Эфирные масла из цветов в парфюмерии.** Ресман (Važnost prirodnih cvjetnih ulja u parfumeriji. Resman Andrija), Kemija u industriji, 1956, 5, № 9, 221—225 (сербо-хорв.)

22568. **Осветление ароматизирующих и вкусовых веществ центрифугированием. Джейкобс** (Centrifugal clarification of flavoring materials. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 70, № 1, 59—61 (англ.)

Излагается принцип действия центрифуги. Описывается устройство наиболее распространенных машин для осветления эфирных масел, фруктовых экстрактов и соков. Рассматриваются преимущества центрифугирования перед другими способами осветления — фильтрованием и отстаиванием. С. Светов

22569. **Возбудители запаха. Монкрифф** (The stimulus for smell. Moncrieff R. W.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 7, 345—348 (англ.)

Высказано соображение, что обоняние связано с сорбционным процессом, что подтверждается дезодорированием воздуха, пропущенного через адсорбенты и через носовую полость только что убитого животного. Е. Смольянинова

22570. **Концентрация запахового порога. Мидлтон** (Smell — threshold concentration. Middleton A. W.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 1, 41—43 (англ.)

Трактовка понятия запахового порога с точки зрения адсорбционной теории. Библ. 6 назв. М. Землянухина

22571. **Химические исследования в парфюмерии. Шифтан** (L'influence de la recherche chimique sur la parfumerie. Shiftan Ernest), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 9, 281, 283—285 (франц.)

Показано значение синтетич. душистых в-в (СДВ) в парфюмерной пром-сти, применяющихся для замены натуральных душистых в-в и как продукты с оригинальным запахом. СДВ позволяют неограниченно увеличивать ассортимент новых отдушек, изготовлять их в бо́льшем кол-ве и делать их более дешевыми. Е. Смольянинова

22572. **Синтетические душистые вещества в парфюмерии. Шалейе** (Synthetic aromatics in perfumery. Chaleyer Philip E.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 70, № 2, 39—42 (англ.)

Обзор синтетич. душистых в-в, заменяющих природные душистые в-ва. В частности, указано на синтетич. линалоол (синтезирован из ацетилена и ацетона), неролидол и их эфиры, а также синтетич. ирон, ионон, геранилацетон. Дана характеристика их запаха и влияния его на общий запах отдушки. Е. Смольянинова

22573. **Описание новых синтетических ароматических веществ. Кац** (Highlights on newly developed Flavoring aromatics. Katz Alexander), Food Technol., 1955, 9, № 12, 636—638 (англ.)

Приведен перечень синтетич. в-в, применяемых в пищевой пром-сти (63 назв.), а также вновь синтезированных (44 назв.) с указанием их т-ры кипения, коэф. рефракции, характеристики запаха и рекомендуемой дозировки. В. Гурин

22574. **Запах клёна. Джейкобс** (Maple flavor. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 5, 59—60 (англ.)

Запах сиропа клёна приписывается смеси в-ва, содержащих *n*-кониферидовый альдегид. Описан метод получения пахучего начала сиропа клёна: ванилин, гваякол, Са-соль яблочной к-ты и уксуснокислый марганец нагревают (1 час) в слабокислой среде, подщелачивают содой, кипятят 4—5 час., нейтрализуют HCl и экстрагируют эфиром; получают аморфный порошок (т. пл. 73°) с характерным запахом и вкусом сиропа клёна. Е. Смольянинова

22575. **Отдушивание аэрозолей. Демейе** (Die Parfümierung von Aerosolen. Demeilliers A.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 6, 345—346 (нем.)

О характере запаха и причинах нестойкости аэрозольных и обычных парфюмерных отдушек. Е. Ш.

22576. **Характеристика некоторых веществ, применяемых в косметике. Бергвейн** (Fachwörter der Kosmetik. Bergwein Karl), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 2, 43—44 (нем.)

Дана характеристика некоторых в-в, применяемых в косметике, и кратко описаны хим. и физ. свойства витаминов D, E, K и P и отмечаются нарушения, вызванные недостаточностью этих витаминов. Приводится содержание витаминов в некоторых пищевых продуктах. А. Войцеховская

22577. **Новое применение лекарственных растений в косметике. Ровести** (Recherches sur les nouvelles applications des plantes officinales et cosmétologie. Rovesti Paolo), Parfum. mod., 1956, 48, № 54, 55—59 (франц.)

Изучено применение в масках для кожи соков, выделенных (в большинстве случаях отжиманием) из следующих растений: смягчающие соки — *Malva sylvestris* L. из цветущего растения, выход 70%, аналогичным действием обладает сок из корней; *Althaea officinalis* L. слизь из сухих корней; *Plantago major* L. и *lanceolata* L. из наземных частей растения, выход 53%; вяжущие соки — *Vaccinium myrtillus* L. из листьев; *Castanea vesca* Gärtn. из листьев, выход 45%; *Corylus avellana* L. из листьев, выход 39%; успокаивающие соки — *Hypericum perforatum* из цветов, выход 42%; *Lactuca sativa* L. из листьев, выход 75%; особенно рекомендуется вытяжка арахисовым маслом из сухих цветов ромашки, смоченных спиртом. Все испытанные соки дали положительный результат, но они быстро портятся и более эффективны, когда получены из свежего непросушенного сырья. Е. Смольянинова

22578. **Косметические препараты на основе соков овощей. Ровести** (Produits de beauté à base de sucs de légumes. Rovesti P.), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 9, 305—307 (франц.)

Показано положительное действие на кожу бентонитовых масок, пропитанных свежими соками моркови, огурцов, салата-латука, томата, сельдерея, шпината или тыквы. Пастеризованные соки для этой цели не пригодны. Е. Смольянинова

22579. **Концентрированные и стабилизированные соки фруктов. Файо, Ривера** (Les hormo-fruits ou jus de fruits concentrés et stabilisés. Fayaud Adrien, Rivera Silvio), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 8, 265—266 (франц.)

Рекомендуется применять в косметич. препаратах свежие соки фруктов и овощей, а также соки, содержащие стимулины (полученные методом Филатова). Указанные соки оказывают положительное действие на кожу. Е. Смольянинова

22580. **Поливинилпирролидон, его производство, свойства и применение в косметике. Гринфилд** (Polyvinylpyrrolidone, its manufacture, properties and use in cosmetics. Greenfield I.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 4, 196—211 (англ.)

Рекомендуется применять поливинилпирролидон (I) в препаратах для волос (кремах, лаках, красках и др.), в гриме, в лосьонах для бритья, в зубных пастах, губных помадах. I растворим в воде и во многих органич.

в-вах (последние подробно перечислены), нерастворим в углеводородах, образует комплексы с различными органич. в-вами (красками, антибиотиками и др.), ведет себя подобно природному альбумину, гигроскопичен, стоек, однороден, не обладает вредным физиологич. действием и придает коже мягкость. Возможно I найдет применение в парфюмерных отдушках в качестве фиксатора, благодаря своему свойству образовывать комплексы с органич. в-вами. Описан синтез I из ацетилена и формальдегида.

Е. Смольянинова

22581. **Эмульсии и эмульгаторы в косметической промышленности. Штейн** (Emulsiile şi emulgătorii din industria cosmetică. Stein Sandu), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 6, 14—15 (рум.)

Рассмотрены широко применяемые ионогенные и неионогенные эмульгаторы с указанием на их хорошее действие как в кислых, так и в щел. средах и малое влияние на их свойства электролитов. Отмечено все более широкое применение четвертичных солей аммония для получения эмульсии масла в воде. А. М.

22582. **Анализ красителей для волос с помощью хроматографии на бумаге. Сообщение II. Якобелли-Тури** (Analisi delle tinture per capelli.— Nota II. Jacobelli Turi Carla), Rend. Ist. super. sanita, 1957, 20, № 6, 570—589 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приведены результаты анализов 10 различных средств для окраски волос (экстракцией исследуемой краски различными органич. р-рителями (в кислой, щел. среде или р-ре $NaHCO_3$) и определением и идентификацией составных частей экстрактов хроматографией на бумаге). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 75548.

И. Милованова

22583. **Моющие агенты в косметике. Бергвейн** (Foaming agents in cosmetics. Bergwein Karl), Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 2, 163—165, 236, 238 (англ.)

Отмечено преимущество применения синтетич. моющих детергентов — сульфатов жирных спиртов, алкиларилсульфонатов, алкилсульфонатов и продуктов конденсации жирных к-т с протеиновыми в-вами — по сравнению с мылами. Эти в-ва могут также применяться как смачивающие агенты и стабилизаторы дисперсных систем. Приведены рецептуры различных шампуней.

И. Вольфензон

22584. **Современные препараты для ухода за волосами. Нёйман** (Moderne Haarpräparate. Neumann Gregor), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 10, 276—277 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Дана рецептура приготовления жидкостей для горячей перманентной завивки и средств, укрепляющих волосы, поврежденные перманентной завивкой и синтетич. шампунями: лаков (в виде аэрозолей), препаратов, придающих волосам блеск и укрепляющих волосы.

Е. Шепеленкова

22585. **Восстановительный потенциал и значение r или окислительно-восстановительное действие в косметике. Мейер** (Redoxpotential und r_H-wert oder die oxydations-Reduktionskraft inder Kosmetik. Meyer F. O. W.), Parfüm. und Kosmetik, 1955, 36, № 12, 606, 608 611 (нем.; рез. англ., франц.)

22586. **Смеси Nipa-эфиров как предохраняющие и антисептические средства. Бём, Джонс** (Nipa-ester combinations as preservatives and antiseptics. Boehm Erich, Jones Elizabeth), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1957, 8, № 1, 30—40 (англ.)

Установлена высокая активность, как ингибиторов, некоторых смесей двух или более эфиров *n*-оксибензойной к-ты, широко применяемых как антисептич. добавки для ряда зубных средств, эликсиров, лосьонов, пудр и кремов. Рекомендуется применение этих смесей также для предохранения от порчи ряда простых сиропов, пенициллина с новокаином, глазных капель и других препаратов. Исследованы некоторые хим. и физ. свойства смесей эфиров и действие их на различные микроорганизмы (грамположительные и грамотрицательные бактерии, дрожжевые и другие грибки, плесень). Наилучшей является смесь «Nipa-82121», добавление которой в кол-ве 0,14% при ~ 20° убивает все испытываемые микроорганизмы в течение 30 мин. Приведена методика анализа связанной *n*-оксибензойной к-ты в смеси.

А. Землянухина

22587. **Бактерицидные свойства губных карандашей и воды для полосканья рта. Швейсхеймер** (Lippenstift und Mundwasser als Bakterienvernichter. Schweisheimer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 2, 37—38 (нем.)

Обсуждается значение некоторых косметич. и санитарно-гигиенич. препаратов (губная помада, вода для полосканья рта) с точки зрения их влияния на бактериальную флору полости рта. А. Травин

22588. **Заболевания кожи, вызванные косметическими препаратами. 2. Мыла, средства для очистки кожи, краски для волос, лак для ногтей. Бауэр** (Hauterkrankungen durch Kosmetika. (2. Seifen, Hautreinigungsmittel, Haarfärbemittel. Nagellack). Bauer Gerhard G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse; 1957, 83, № 4, 83—84; № 5, 110—111 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 6008 А. В.

22589. **Алюминиевые контейнеры для аэрозолей. Тарангер** (Aluminum aerosol containers. Taranger Aksel), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 7, 109, 111, 113 (англ.)

Рекомендуется применять для аэрозолей алюминиевые контейнеры, изготовляемые из цельного блока металла, выдерживающие давл. 12 *атм*. Описан метод их покрытия.

Б. Смольянинова

22590. **Способ получения полиалкилинданов и их производных. Полак** (Polyalkylindanes et produits en dérivant ainsi que procédé de fabrication desdits. Polak Ernest H.) [P. F. W. of America, Inc.]. Франц. пат. 1109699, 31.01.56

Патентуется способ получения новых продуктов для парфюмерной пром-сти, обладающих запахом мускуса, являющихся карбонильными соединениями полиалкилиндана (I). Бензольное ядро I имеет карбонилсодержащий заместитель (формил, CH_3CO— или CH_3CH_2CO—) и иногда алкильную группу с 1—3 атомами С, атомы Н в циклопентановом кольце замещены 4,5 или 6 алкильными группами, с 1—3 атомами С. Для получения I углеводороды ряда стирола (II), напр. II, $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ (III), *n*-$CH_3C_6H_4CH=CH_2$, *n*-, *o*- или *м*-$CH_3C_6H_4C(CH_3)=CH_2$, *n*-$C_2H_5C_6H_4C(CH_3)=CH_2$, *n*-$C_3H_7C_6H_4C(CH_3)=CH_3$ или *n*-*изо*-$C_3H_7C_6H_4C(CH_3)=CH_2$, конденсируют с алкенами $(CH_3C(CH_3)=CH_2$, $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$, $CH(CH_3)C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$, $CH_3CH(CH_3)C(CH_3)=CH_2C_2H_5C(CH_3)=C(CH_3)_2$ или $(CH_3)_3CCH=CH_2$ в присутствии катализатора (смесь CH_3COOH и конц. H_2SO_4, 80—95%-ная H_2SO_4 или BF_3-эфират) и в-ва, препятствующего полимеризации II и алкенов. Для получения формильного производного в бензольное ядро I вводят хлорметильную группу, затем действуют уротропином в 50%-ной CH_3COOH, или Na-солью 2-нитропропана, суспендированной в спирте. Ацетильную и пропионильную группы вводят действием хлорангидрида или ангидрида соответствующей к-ты в присутствии катализатора. 450 *г* III и 265 *г* $(CH_3)_2C=CHCH_3$ прибавляют по каплям при перемешивании в течение 1,5 часа при 10—30° к смеси 375 *г* 98%-ной CH_3COOH и 375 *г* конц. H_2SO_4 и перемешивают еще 2,5 часа.

Смесь выливают в воду, отделяют масляный слой, промывают разб. водн. NaOH и водой до нейтр. р-ции. Перегоняют с эффективной колонкой, получают 1,1,2,3,3-пентаметилиндан, т. кип. 68—72°/*мм* $n^{20}D$ 1,509—1,510. Остаток содержит полимеры III. Вместо указанной смеси CH_3COOH и H_2SO_4 можно взять 12 *г* BF_3-эфирата и 2,5 *г* бензохинона. В тех же условиях из 495 *г* *п*-$CH_3C_6H_4C(CH_3)=CH_2$ и 315 *г* $(CH_3)C=C(CH_3)_2$ получают 1,1,2,2,3,3,5-гептаметилиндан (**IV**), т. кип. 82—86°/0,7 *мм*, 98°/2 *мм*, т. пл. 65—66° (из сп.), $n^{20}D$ 1,5204. 140 *г* $AlCl_3$ растворяют в 400 *г* $C_6H_5NO_2$ (**V**), охлаждают до 30°, прибавляют в течение 3 час. смесь 216 *г* **IV**, 85 *г* CH_3COCl и 200 *г* **V** и перемешивают до прекращения выделения HCl и еще 30 мин. Вязкую массу выливают при перемешивании в смесь льда с конц. HCl. Тяжелое масло промывают водой и водн. CH_3COONa. Отгоняют 390 *г* **V** и получают ~120 *г* 6-ацетил-1,1,2,2,3,3,5-гептаметилиндана, т. пл. 55,5—56° (из CH_3OH). Если вместо 85 *г* CH_3COCl взять 95 *г* CH_3CH_2COCl, получают 6-пропионил-1,1,2,2,3,3,5-гептаметилиндан, т. кип. 126°/0,1 *мм*, т. пл. 40—41°. Из *п*-$C_2H_5C_6H_4C(CH_3)=CH_2$ и $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ получают 1,1,2,2,3,3-гексаметил-5-этилиндан, т. кип. 108°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,515, d_4^{20} 0,918, из которого действием CH_3COCl получают 6-ацетил-1,1,2,2,3,3-гексаметил-5-этилиндан, т. кип. 130°—0,5 *мм*, т. пл. 60—61°. Действием на 1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан, т. кип. 85°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5119, d_4^{20} 0,9119, параформальдегида в присутствии безводн. $ZnCl_2$ в токе HCl-газа при 58—62° получают 6-хлорметил-1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан, т. кип. 124—150°/2 *мм*, т. пл. 64—66° (из сп.). 452 *г* этого в-ва медленно прибавляют к нагретой смеси 74,8 *г* NaOH, 173 *г* $CH_3CH(NO_2)CH_3$ и 1110 *г* C_2H_5OH и кипятят 15 мин. Отфильтровывают NaCl, отгоняют C_2H_5OH, остаток разбавляют водой и экстрагируют C_6H_6. Промывают 10%-ным NaOH и водой. Получают 6-формил-1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан, т. кип. 133—138°/3,5 *мм*, т. пл. 66,5—67,5° (из 50%-ного сп.). Аналогично из **IV** получают 6-хлорметил-1,1,2,2,3,3,5-гептаметилиндан, т. кип. 121—130°/0,5 *мм*, т. пл. 91—93 (из сп.). 42 *г* этого в-ва кипятят 2 часа с 44 *г* уротропина, 65 *мл* лед. CH_3COOH и 65 *мл* воды. Затем добавляют 25 *мл* 36%-ной водн. HCl и кипятят еще 20 мин. Экстрагируют бензолом, перегоняют и получают 29 *г* 6-формил-1,1,2,2,3,3,5-гептаметилиндана, т. кип. 125—140°/1 *мм*, т. пл. 91,5—93°. Получены следующие **I** (перечислены т-ры кипения, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 1,2,3,3,5-пентаметилиндан, 78°/2 *мм*, 1,5105, 0,9090; 1,1,3,3,5-пентаметилиндан, 67°, 1,5038, 0,8948; 1,1,3,5-тетраметил-3-этилиндан, 63°/0,3 *мм*, 1,5066, 0,9016; 1,1,5-триметил-3,3-диэтилиндан, 93°/2 *мм*, 1,5088, 0,9085; 1,1,3,3-тетраметил-5-этилиндан, 77°/2 *мм*, 1,5028, 0,8926; 1,1,2,3,5-пентаметил-3-этилиндан, 96°/2 *мм*, 1,5107, 0,9125; 1,1,2,3,3-пентаметил-5-этилиндан, 92°/2 *мм*, 1,5064; 0,9907; 1,1,3,3,5-пентаметил-2-этилиндан, 97°/2 *мм*, 1,5140, 0,9170; смесь 1,1,2,2,3,5-гексаметил-3-этилиндана и 1,1,2,3,3,5-гексаметил-2-этилиндана, 108°/2 *мм*, 1,5161, 0,9220; 1,1,3,5-тетраметил-3-изопропилиндан, 89°/2 *мм*, 1,5048, 0,8984; 1,1,2,3,3-пентаметилиндан, 68°/2 *мм*, 1,5108, 0,9146. Получен ряд соединений, обладающих запахом мускуса (даны т-ры кипения, т-ры плавления, $n^{20}D$, d_4^{20}): 6-ацетил-1,2,3,3,5-пентаметилиндан, —, 67,5—69°; —, —; 6-ацетил-1,1,3,3,5-пентаметилиндан, 114°/1 *мм*, 60—61°, —, —; 6-ацетил-1,1,3,5-тетраметил-3-этилиндан, 114°/0,7 *мм*, 31,5—33°, —, —; 6-ацетил-1,1,5-триметил-3,3-диэтилиндан, 118°/0,1 *мм*, —, 1,5322, 0,9804; 6-ацетил-1,1,3,5-тетраметил-3-изопропилиндан, 100°/0,1 *мм*, 66,5—67,5°, —, —; 6-ацетил-1,1,3,3-тетраметил-5-этиландан, 140°/2 *мм*, 50,5—52°, —, —; 6-ацетил-1,1,2,3,3,5-гексаметилиндан, —, 59—59,8°, —, —; 6-ацетил-1,1,2,3,5-пентаметил-3-этилиндан, 116°/0,2 *мм*, —, 1,5300, 0,9767; 6-ацетил-1,1,2,3,3-пентаметил-5-этилиндан, 141;/2 *мм*, 74—75°, —, —; 6-ацетил-1,1,3,3,5-пентаметил-2-этиландан, 138°/1 *мм*, —,1,5339, 0,9881; смесь 6-ацетил-1,1,2,2,3,5-гексаметил-2-этилиндана и 6-ацетил-1,1,2,3,3,5-гексаметил-2-этилиндана, 131°/0,3 *мм*, —, 1,5281, 0,9709; 6-ацетил-1,1,2,3,3-гексаметил-5-этилиндан, 130°/0,5 *мм*, 60—61°, —, —; 6-ацетил-1,1,3,3-тетраметилиндан, —, 49—50,5°, —, —; 6-ацетил-1,1,2,3,3-пентаметилиндан, 127°/2 *мм*, 47—48°, 1,5332, 1,0023; 6-формил-1,1,2,3,3-пентаметилиндан, 119—120°/0,2 *мм*, 48,5—50°, —, —; 6-ацетил-1,1,2,2,3,3-гексаметилиндан, 140°/2 *мм*, —, 1,5367, 0,9928. В. Красева

22591 П. Способ производства душистых предметов. Рудницкая (Procédé de fabrication d'objets odorants. Roudnitska Edmond). Франц. пат. 1115039, 18.04.56

Способ состоит в том, что предметы, предназначенные для отдушки (О), полностью или частично покрываются тонким прозрачным слоем в-ва абсорбировавшего О. Абсорбирующим в-вом является «жир анфлёража» (Ж) свежий или с частично или полностью удаленными душистыми в-вами. Ж расплавляют, добавляют О, опускают в него бумагу, ткань и т. п., вынимают и охлаждают. Указанный способ особенно рекомендуют для отдушки бумаги для абажуров, так как она при этом становится прозрачной. В. Красева

22592 П. Получение мазей и туалетных вод. Сакалл (Herstellung von Salben und Hautwässern. Szakall Alexander) [August Luhn und Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939283, 16.02.56

Предлагается получать мази и туалетные воды, в состав которых входят смачивающие в-ва, с прибавлением алифатич. альдегидов с 2—6-атомами С, напр. ацетальдегид в кол-ве 0,35 молей на 1 *кг*, преимущественно 0,035—0,25 молей на 1 *кг*. Такой состав быстро восстанавливает нормальный pH кожи. О. Магидсон

22593 П. Способ изготовления лечебных мазей, косметических кремов и подобных средств. Межецкий, Щенсная-Деркач (Sposób wytwarzania maści leczniczych, kremów kosmetycznych i środków podobnych. Mierzecki Henryk, Szczęsna-Derkacz Maria). Польск. пат. 38843, 10.05.56

Конский жир перетапливают, вываривают в воде и фильтруют через полотно, а затем декантируют. Полученный таким образом жир расплавляют на водяной бане с добавлением пчелиного воска в кол-ве 10%, а затем воды при перемешивании до образования однородной массы светло-кремового цвета. К полученной массе добавляют по потребности лечебные средства. М. Рейбах

22594 П. Новые косметические продукты и способ их получения (Nouveau produit cosmétique, d'hygiène ou de beauté, et son procédé de fabrication) [Jean d'Albret (S. A. R. L.)]. Франц. пат. 1116942, 14.05.56

В косметические продукты (КП), напр. кремы, пудру, румяна, губную помаду, бриллиантины, зубную пасту, мыло и т. п., вводят пыльцу (П) цветов одного вида или их смесь в кол-ве 0,5—20%. П вводят на любой стадии приготовления КП в виде взвеси или р-ра в эфире. Окрашенную П подвергают предварительной отбелке действием моноэтилового эфира этиленгликоля или другим способом. Введение П, содержащей протеины, витамины, некоторые гормоны и т. п., повышает качество КП. В. Красева

22595 П. Вода для волос. Опферман (Haarwasser. Opfermann Adolf Christian Joseph). Пат. ФРГ 595585, 7.03.57

Патентуется вода для волос, содержащая ацетин (I) и диацетин (II). I легко растворим в воде, в разб. этиловом спирте, в изопропиловом спирте или в смеси этих р-рителей. I и II проявляют особое косметич.

действие, полностью растворяют перхоть. В качестве составных компонентов I и II содержат душистые в-ва и краски. Также применяют в воде для волос моно- и триацетин, хорошо растворимые в разб. спирте. Пример. Смешивают (в г) 450 спирта, 230 воды, 250 диацетина; прибавляют 2 мл отдушки.

И. Милованова

22596 П. **Жидкость для восстановления натурального цвета седых волос. Тер-Газарова** (Płyn do przywracania siwym włosom naturalnej barwy blond. Ter-Gazarowa Maria). Польск. пат. 37414, 20.05.55

Предложена жидкость для придания седым волосам светлой окраски, состоящая (в вес. ч.) из отвара шелухи испанского лука 100, 3%-ного р-ра H_2O_2 0,4, этилового спирта 0,6.

С. Войткевич

См. также: Искусственные пищевые эссенции 23146, 23147

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

22597. **Польская фотографическая промышленность в довоенный период. Илинский** (Polski przemysł fotochemiczny w okresie przedwojennym. Iliński Mikołaj), Techn. Kinématogr., 1957, № 7-8, 11—12 (польск.; рез. франц.)

Обзор развития произ-ва фотографич. материалов в Польше, основание которого относится к 1890 г. Указан ассортимент фотографич. материалов, выпускаемых ф-ками. По данным автора, довоенное произ-во фотографич. материалов в Польше удовлетворяло ~ 60% потребности страны, кроме кинопленки, которая в Польше до войны не производилась.

А. Вжешинский

22598. **Фотографическая промышленность Польши в послевоенный период. Илинский** (Przemysł fotochemiczny w Polsce powojennej. Iliński Mikołaj), Techn. kinematogr., 1957, № 7-8, 41—44 (польск.; рез. франц.)

Описано восстановление в послевоенный период двух наиболее крупных ф-к, производящих позитивную кинопленку, любительскую фотопленку, фотографич. пластинки и фотобумагу. Приведен ассортимент фотографич. материалов, выпускаемых ф-ками, и указаны перспективы его расширения. Дан обзор н.-и. работ и направления дальнейшего развития польской фотографич. пром-сти.

А. Вжешинский

22599. **Польские фотографические материалы на заграничных рынках. Липский** (Polskie wyroby fotochemiczne na rynkach zagranicznych. Lipski Jerzy), Techn. kinematogr., 1957, № 7-8, 45 (польск.; рез. франц.)

Обзор ассортимента фотографич. материалов, производимых ф-ками Польши на целлулоидной, стеклянной и бумажной основе и выпускаемых в продажу под общим названием Фотон. Указаны страны, в которые экспортируются материалы Фотон, и причины большого спроса на эти фотографич. материалы.

А. Вжешинский

22600. **Бумага как подложка для фотографического эмульсионного слоя. Венцль** (Paper as a photographic emulsion support. Wenzl Hermann F. J.), Sci. and Applicat. Photogr. London, Roy Photogr. Soc. Gr. Brit., 1955, 49—52 (англ.)

Рассмотрено влияние на свойства фотографич. материала способа изготовления бумажной подложки, анизотропии набухания бумаги, качества баритового слоя и проклейки бумаги, диффузии составных частей эмульсии и обменных р-ций между компонентами эмульсии и бумажной подложки.

С. Бонгард

22601. **Антитормозящие вещества желатины. Штейгман** (Antiretardateurs de la gélatine. Steigmann Albert), Sci. et inds photogr., 1956, 27, № 8, 300—302 (франц.)

Антитормозящими в-вами часто называют в-ва, на самом деле являющиеся хим. сенсибилизаторами (С). Турбидиметрич. определения наличия С в инертных желатинах, полученных обработкой активным углем, показало, что иногда они дают большее повышение мутности, чем исходные желатины. Таким образом, можно, по-видимому, различать антитормозящие в-ва и С. Скорость роста мутности золей AgBr или AgBr — AgJ (без защитного коллоида) при 15-минутном кипячении заметно снижается в присутствии ионов Pt^{4+}, Pd^{2+} и Ir^{4+} и повышается при наличии Au^+, Au^{3+} и отчасти Hg^{2+}.

Н. Спасокукоцкий

22602. **Светочувствительность и проявление; старые и новые проявители. Андреани** (Sensibilité et développement. Révélateurs anciens — Révélateurs nouveaux. Andréani Robert), Photo-revue, 1956, 68, mai, 97—99 (франц.)

Применение малоэнергичных проявителей (П) при длительном проявлении приводит в увеличению вуали с потерей деталей в тенях. Повышение т-ры П сокращает длительность обработки при росте вуали, а применение антивуалирующих в-в снижает светочувствительность. Сильнощел. П энергично проявляют наименее освещенные места, но вызывают большую зернистость и чрезмерный контраст. Мелкозернистые слабощел. П с р-рителями AgBr плохо используют светочувствительность и требуют передержек. Ввиду роста чувствительности фотоматериалов без увеличения зернистости можно было бы продолжать применение мелкозернистых П, не полностью использующих чувствительность слоя. Новые энергичные П (неофин, капитол, промикрол, фенидон) полностью используют светочувствительность слоя, имея некоторые преимущества. Испытания старых и новых П при съемке объекта с глубокими тенями и яркими светами (от 3-кратной недодержки до 16-кратной передержки) показали, что П старого типа — метологидрохиноновые и люмиксол (типа родинала) проявляют детали в тенях так же хорошо, как П нового типа. Метологидрохиноновые П дают непропечатывающиеся света, значительную аглюмерацию зерен и чрезмерный контраст. *п*-Аминофеноловый П (люмиксол) хорошо проявляет детали в тенях при снижении разрешающей способности. Новый П атомал хорошо проявляет недодержки и значительно более энергичен при очень мелком зерне. Фенидоногидрохиноновый П с бурой уже за 10 мин. проявляет детали в недодержках, а за 20—30 мин. проявляются полноценные изображения. Другие новые П с большим восстановительным потенциалом хорошо проявляют недодержанные снимки при мелком зерне.

К. Мертц

22603. **Отделение графика. Фретчер, Беннетт** (Graph-strip. Fretcher Karl W., Bennett Charles W.), Mod. Lithography, 1956, 24, № 8, 45—49, 121 (англ.)

Разработан способ фотографич. изготовления карт с отделением графика как со стекла, так и с подложки из пластиков. Применяемые светочувствительные смолы могут длительно храниться перед экспозицией и обработкой. Процесс состоит из нанесения очень тонкого слоя этилцеллюлозы из р-ра в этаноле, бензоле и целлозольве на пластинку, покрытия слоем водн. р-ра пластифицированного поливинилового спирта с конго красным, небольшим кол-вом глицерина и жидкого фенола, высушивания его, заливания сухого слоя светочувствительным в-вом — диазосоединениями, поливиниловыми эфирами органич. к-т, поливинилацетофеноном и др. После сушки материал экспонируют

под позитивом, проявляют, промывают денатурированным спиртом и высушивают. Травление проводят водн. р-ром $CaCl_2$ с добавкой молочной к-ты. Линии окрашиваются в темно-синий цвет, затем обесцвечиваются. Травящий р-р стирают с пленки, которую затем погружают в спирт (30 сек.) и сушат. Сухую травленую пластину заливают окрашенным спирт. р-ром шеллака, заполняющим углубленные линии и указывающим часть, которую надо снять. Окрашенные участки снимают с пластины и накладывают нужные оттенки. Б. Брейтман

22604. **Денситометрия линзорастровой пленки для записи телевизионного изображения с кинескопа.** Браун, Комс, Смит (Densitometry of an embossed kinescope recording film. Brown W. R. J., Combs C. S., Smith R. B.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1956, 65, № 12, 648—651. Discuss., 651 (англ.)

Описаны условия образования цветоделенных изображений при записи изображения для цветного телевидения с экрана кинескопа на линзорастровую черно-белую пленку Истмен тип 5209. Рассмотрены требования к оптич. системе денситометра для измерения распределения плотности в трех пространственно разделенных цветоделенных изображениях, экспонированных в красной, зеленой и синей спектральных зонах. Результаты измерения этим денситометром плотности телевизионного изображения на линзорастровой пленке вполне сравнимы с микроденситометрич. измерениями. Л. Крупенин

22605 П. **Способ студенения слоев из белковых веществ и его применение, в частности, в фотографии** (Procédé de gélification de couches protéiniques, ses applications, notamment en photographie, et nouveaux produits obtenus) [Kodak-Pathe]. Франц. пат. 1078960, 24.11.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 5, 987 (франц.)]

Для быстрого студенения нанесенного на подложку слоя водн. р-ра белка в этот р-р вводят от 0,25 до 50% (от веса белка) альдегида, в частности формальдегида, глиоксаля или акролеина. После нанесения на подложку слой подвергают действию NH_3-газа или паров амина. С. Бонгард

22606 П. **Способ получения симметричных и несимметричных карбоцианинов, замещенных в мезо-положении полиметиновой цепи** (Verfahren zur Herstellung von am mittelständigen Kohlenstoffatom der Methinkette substituierten, symmetrischen und unsymmetrischen Carbocyaninen) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 917330, 10.01.55

Взаимодействием ацилметановых производных гетероциклич. оснований ф-лы R—(Z)N—C=CHCOR′ (I) с P_2S_5 в органич. р-рителе (лучше всего в хлф.) получают тиокетоны ф-лы R(Z)N—C=CHC(S)R′ (II), которые обычными алкилирующими в-вами переводят в четвертичные соли тиоэфиров ф-лы [R(Z)N=CCH=C/(SR″)R′]+X− (III). Взаимодействием III с четвертичными солями гетероциклич. оснований с активной метильной группой нагреванием компонент в пиридине с триэтиламином получают карбоцианины ф-лы [R(Z)N=CCH=C(R′)CH=C(CH=CH)$_n$ N(Z′)R‴]+X− (IV). В ф-лах I—IV: R и R‴ — алкил или аралкил; R′ — алкил, аралкил или арил; R″ — алкил; Z и Z′ — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. остатков; n = 0 или 1; X — анион. Пример. 1 моль 1-этил-5,6-диметил-2-ацетилметилбензтиазолина растворяют в хлороформе и постепенно добавляют 2 моля P_2S_5. Через несколько часов отделяют р-р в хлороформе, разлагают остаток водой, затем разб. р-ром NaOH, экстрагируют хлороформом, экстракт соединяют со слитым р-ром в хлороформе, сушат над K_2CO_3, очищают активированным углем и отгоняют хлороформ. После перекристаллизации из бензола, получают 3-этил-5,6–диметил-2-тиоацетилметиленбензтиазолин (V); т. пл. 200—204°. 1 моль V растворяют в 5—7 *л* бензола и добавляют при 50° 2 моля $(CH_3)_2SO_4$. Нагревают 30 мин. до 70°; после выделения кристаллов и промывки осадка петр. эфиром, получают метилсульфат 3-этил-5,6-диметил-2-(2′-метилмеркаптопропенил)-бензтиазола; т. пл. 200—202°. Аналогично получают: перхлорат 3-этил-2-(2′-метилмеркаптостирил)-6,7-бензобензтиазола, т. разл. 170—180°; 1,3,3-триметил-2-тиоацетилметилениндолин, т. пл. 98—100°; перхлорат 1,3,3-триметил-2-(2′-метилмеркаптопропенил)-индоленина, т. разл. ~ 190°; 3-этил-5,6-диметил-2-тио (фенилацетил) метиленбензтиазолин, т. пл. 187—196°; метилсульфат 3-этил-5,6-диметил-2-(2′метилмеркапто-3′-фенилпропенил)-бензтиазола, т. разл. 160—170°; перхлорат 3-этил-2-(2′метилмеркаптостирил)-6,7-тетраметиленбензтиазола, т. разл. 180—185°; 3-этил-5-метокси-2-тиобензоилметиленбензселеназолин, т. пл. 173—182°; метилсульфат-3-этил-5-метокси-2-(2′-метилмеркаптостирил)-бензселеназола, т. разл. 134°; 3-этил-2-тиопропионилметилен-6,7-бензобензтиазолин, т. пл. 144—150°. Ниже приведены карбоцианины (К), получающиеся из этих четвертичных солей и их максимумы поглощения в *мμ* (р-ритель не указан): 3,1′-диэтил-5,6,9-триметилтиахино (2′)-К-роданид, 615—620; 3,1′-диэтил-5,6,9-триметилтиахино (4′)-К-перхлорат, 645; 3-этил-5,6,9,1′ - тетраметилтиапиридо (2′)-К-перхлорат, 560—570; 3,3′-диэтил-5,6,5′,6′,9-пентаметилтиа-К-роданид, 555—560; 3,3′-диэтил-5,6-5′,9-тетраметил-4′-карбэтокситиантиазоло-К-перхлорат, 55—560; 3-этил-3′-β-карбоксиэтил-5,6,9-триметилтиа-К-бромид, 530—565; 3-этил-3′-β-карбоксиэтил-5,6-9- триметилтиаселена - К-йодид, 562—567; 3,3′-диэтил-5,6,9-триметил-5′-метокситиаселена-К-хлорид, 563—573; 3,3′диэтил-5,6,9-триметил-5′,6′-диметокситиа-К-бромид, 568—583; 3,1,9-триэтил-5,6-диметилтиахино(2′)-К-перхлорат, 605—615; 3,1′,9-триэтил-5,6,6′-триметилтиахино(2′)-К-роданид, 610—620; 3,1′,9-триэтил-5,6-диметилтиахино(4′)-К-перхлорат, 650; 3,9-диэтил-5,6-1′триметилтиахино(4′)-К-перхлорат, 650; 3,9-диэтил-5,6,1′-триметилтиапиридо(2′)-К-перхлорат, 660—670; 3,3,9-триэтил-5,6-диметилтиаселена-К-перхлорат, 575—585; 3,3′9-триэтил-5,6,5′-триметил-4′-карбэтокситиатиазоло-К-перхлорат, 560—565; 3,9-диэтил-5,6-диметил-3′-β-карбоксиэтилтиа-К-бромид, 555—565; 3,9-диэтил-5,6- диметил-3′-β- карбоксиэтил-5′- метокситиаселена-К-роданид, 555—570; 3,3′9-триэтил-5,6-диметил-4′,5′-тетраметилентиа-К-бромид, 565—580; 3,3′,9-триэтил-5,6-диметил-4′,5′-бензотиа-К-бромид, 570—590; 3,3′,9-триэтил-5,6-диметил-5′,6′-диметокситиа-К-роданид, 575—590; 3,1′-диэтил-9-метилтиахино(2′)-К-йодид, 600—610; 3,1′-диэтил-9-метилтиахино(4′)-К-перхлорат, 635; 3-этил-1′,9-диметилтиапиридо(2′)-К-роданид, 545—555; 3-этил-3-β-карбоксиэтил-9-метилтиа-К-бромид, 550—560; 3-этил-3′-β-карбоксиэтил-9-метилтиаселена-К-йодид, 552—562; 3,1′- диэтил-9-фенил-6,7- бензотиахино(2′)-К-перхлорат, 620—630; 3,1′-диэтил-9-фенил-6,7-бензотиахино(4′)-К-перхлорат, 665; 3,3′-диэтил-9-фенил-6,7,6′,7′-дибензотиа-К-роданид, 585—595; 3,3′диэтил-5′,6′-диметил-9-фенил-6,7-бензотиаселена-К-перхлорат, 595; 3,3′-диэтил-9-фенил-6′-диэтиламино-6,7-бензотиа-К-перхлорат, 615—630; 3,3′- диэтил-5′- метокси-9- фенил-6,7- бензотиаселена -К-перхлорат, 603—613; 3,3′-диэтил-5′,6′-диметокси-9-фенил-6,7-бензотиа-К-перхлорат, 605—615; 3,3′-диэтил-4′,5′9-трифенил-6,7-бензотиатиазоло-К-перхлорат, 590—605; 3,1′,9-триэтил-5-метоксиселенахино (2′)-К-перхлорат, 600—615; 3,1′,9-триэтил-6′-метил-5-метоксиселенахино(2′)-К-перхлорат, 595—615; 3,3′9-триэтил-5,5′-ди-

метоксиселена-К-перхлорат, 575—585; 3,3'9-триэтил-5'-метокситиаселена-К-перхлорат, 560—570; 3,3',9-триэтил-5,6-диметил-5'-метоксиселена-К-перхлорат, 570—585; 3,3'9-триэтил-5,6,5'-триметокситиаселена-К-роданид, 580—600; 3,3',9-триэтил-5'-метокси-6,7-тетраметилентиаселена-К-перхлорат, 570—590; 1,3,3,9-тетраметил-3'-этилиндоселена-К-перхлорат, 545—555; 1,3,3,9-тетраметил-3'-этил-5' - метоксииндоселена - К-перхлорат, 555—565; 1,3,3,5,6'9-гексаметил-3'-этилиндоселена-К-перхлорат, 555—570; 3,3'-диэтил-5,6-диметил-5'-метокси-9-бензилтиаселена-К-роданид, 570—590; 3,3'-диэтил-5,6,5',6'-тетраметил-9-бензилтиа-К-роданид, 565—585; 3,3'-диэтил-5,6-диметил-6',7'-бензо-9-бензилтиа-К-бромид, 565—585; 3,3'-диэтил-5,6-диметил-6',7'-тетраметилен-9-бензилтиа-К-бромид, 565—585; 3,3'-диэтил-5,6-диметил-6'-диэтиламино-9-бензилтиа-К-йодид, 610; 3,1'-диэтил - 5,6-диметил-9-бензилтиахино(2')-К-перхлорат, 610—630; 3,3-диэтил-6,7-тетраметилен-6'-диэтиламино-9-фенилтиа-К-перхлорат, 580—590 и 610—620; 3,1'-диэтил-6,7- тетраметилен-9- фенилтиахино(4')-К- роданид, 660—670; 3,1'-диэтил-6,7-тетраметилен-6'-метил-9-фенилтиахино(2')-К-бромид, 610—630; 3,3'диэтил-5,6-диметил-5'метокси-9-фенилтиаселена-К-роданид, 590—600; 3,3'-диэтил-5- метокси-5',6'- диметил-9- фенилселена-К-бромид, 600—608; 3,3'-диэтил-5,5'-диметокси-9-фенилселена-К-бромид, 602—610; 3,3',9-триэтил-6,7-бензо-6'-диэтиламинотиа-К-йодид, 600—620. Н. Спасокукоцкий

22607 П. **Способ получения 3-пиразолидонов. Рейнолдс, Тинкер** (Process of preparing 3-pyrazolidones. Reunolds George A., Tinker John F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2743279, 24.04.56

3-Пиразолидоны ф-лы $N(R)-NH-CO-CH_2-CH_2$ (N и CH_2 соединены связью) (R — арил или гетероциклич. остаток ряда бензотиазола) получают нагреванием гидразидов жирных β-оксикислот ф-лы $(R)NHNHCO(CH_2)_nOH$ (I) (n=2—4) в инертном р-рителе с т. кип. ⩾110° (ксилол, толуол) с кислотным катализатором дегидратации, напр. *п*-толуолсульфокислотой (ТСК), метилсульфокислотой (МСК), H_2SO_4. I получают взаимодействием соответствующих гидразинов с β-пропиолактоном, β-, γ-валеролактоном или γ-бутиролактоном. *п*-β-Оксиэтилфенилгидразин (т. пл. 127—129°), полученный обработкой водн. р-ра *п*-β-оксиэтилфенилдиазонийхлорида $NaHSO_3$, растворяют в смеси бензол-диоксан, прибавляют эквимолекулярное кол-во β-пропиолактона (II) и получают N-β-оксипропио N'-*п*-β-оксиэтилфенилгидразид (III), т. пл. 137—138,5° (из сп.). К р-ру 10 *г* III в 400 *мл* ксилола добавляют 10 *мл* 0,5 н. р-ра ТСК в ксилоле, кипятят 1 час, охлаждают, добавляют 100 *мл* лигроина, выдерживают 30 мин. при 0—5°, р-р декантируют, оставшийся тонкий слой экстрагируют этилацетоном, выпаривают до небольшого объема, охлаждают, получают 5,9 *г* (64%) 1-(*п*-β-оксиэтилфенил)-3-пиразолидона, т. пл. 82—100°; из этилацетата, т. пл. 106—109°; из этилацетатагексана, 109—110°. К р-ру 14,4 *г* (0,2 моля) II в 100 *мл* бзл. при перемешивании добавляют 21,6 *г* (0,2 моля) фенилгидразина, нагревают на паровой бане 1 час, охлаждают до 10°, получают 28,5 *г* (80%) N-β-оксипропио-N'-фенилгидразида (IV), т. пл. 141—142°; 10 *г* IV растворяют в 75 *мл* горячего ксилола, добавляют 0,5 *г* ТСК и кипятят в приборе Дина-Старка до прекращения выделения воды; охлаждают, отфильтровывают 1-фенил-3-пиразолидон (V). К фильтрату добавляют петр. эфир и выделяют еще V, выход 6 *г* (60%), т. пл. 115—117°; 120—121° (из этилацетата). К р-ру 11,2 *г* *п*-толуолгидразина в 35 *мл* бзл. добавляют 5,7 *мл* II, оставляют на 4 часа при комнатной т-ре, охлаждают, получают 5,6 *г* (31%) N-*п*-толил-N'-β-оксипропиогидразида (VI), т. пл. 132—136°; 135—136° (из этилацетата). 10,8 *г* VI, 1 *г* ТСК, 225 *мл* ксилола кипятят 2,5 часа, отгоняют 85 *мл* ксилола, охлаждают, фильтруют, фильтрат упаривают, снова охлаждают и фильтруют; получают 7,3 *г* (75%) 1-*п*-толил-3-пиразолидона, т. пл. 152—156°; 159—161° (из этилацетата). 50 *г* *п*-нитрофенилгидразина в 650 *мл* диоксана обрабатывают 20 *мл* II, оставляют на ночь, выпаривают, отфильтровывают осадок, получают 24 *г* (33%) N-*п*-нитрофенил-N'-β-оксипропиогидразида (VII), т. пл. 160—171°; 174—175° (из сп.). 23 *г* VII, 2 *г* ТСК и 500 *мл* ксилола кипятят 80 мин. в приборе Дина-Старка, охлаждают до 25°, отфильтровывают осадок, получают 5,3 *г* (25%) 1-*п*-нитрофенил-3-пиразолидона, т. пл. 194—197°; 212—214° (из этилацетата-сп.). 21,5 *г* *п*-цианфенилгидразина в 400 *мл* горячего бзл. обрабатывают 11 *мл* II, кипятят 2 часа, охлаждают до комнатной т-ры, фильтруют, фильтрат упаривают и получают 9,7 *г* (30%) N-*п*-цианофенил-N'-β-оксипропиогидразида, т. пл. 159—160° (из этилацетата) (VIII). 4,5 *г* VIII в 300 *мл* ксилола нагревают до кипения, добавляют 10 *мл* 0,5 н. р-ра ТСК в ксилоле, кипятят 1 час, удаляя воду, охлаждают, декантируют ксилол, остаток дважды кристаллизуют из смеси этилацетат-этанол, получают 0,6 *г* (15%) 1-*п*-цианофенил-3-пиразолидона, т. пл. 194—195°. Аналогично получают 1-*п*-β-метилсульфонамидоэтилфенил-3-пиразолидон, т. пл. 142—144°. 17,5 *г* *п*-β-метилсульфонамидоэтилфенилгидразина в 250 *мл* диоксана обрабатывают 4,8 *мл* II, оставляют на некоторое время, добавляют 30 *мл* насыщ. водн. р-ра K_2CO_3; смесь перемешивают несколько часов, верхний слой отделяют, сушат K_2CO_3, упаривают; полученный остаток дважды кристаллизуют из смеси этилацетат-этанол, получают 4,1 *г* (18%) N-*п*-метилсульфоамидоэтилфенил-N'-β-оксипропиогидразида, т. пл. 113—114°. 15 *г* 2-гидразинбензотиазола, 100 *мл* бзл., 250 *мл* диоксана и 6 *мл* II кипятят 2 часа, охлаждают до комнатной т-ры и фильтруют; получают 3,1 *г* N-2-бензотиазолил-N'-β-оксипропиогидразида, т. пл. 200—201° (IX). 2,8 *г* IX, в 200 *мл* 1,1,2-трихлорэтана нагревают до кипения, добавляют 2 *мл* МСК и кипятят 2 часа; охлаждают, отделяют кристаллы, получают 100 *мг* 1-(2-бензотиазолил)-3-пиразолидон, т. пл. 215—216° (из сп.). Аналогично получают 1-(*о*-толил)-3-пиразолидон, т. пл. 195—197°, из N-β-оксипропио-N'-*о*-толилгидразида, т. пл. 138—139° (из сп.); 1-(*м*-толил)-3-пиразолидон, т. пл. 178—179° из N-β-оксипропио-N-*м*-толилгидразида, т. пл. 117—118°. 16 *г* N-*п*-гидразинбензилморфолина растворяют в бзл., фильтруют, добавляют 4,8 *мл* II; через несколько дней выпаривают бзл., перекристаллизовывают из этилацетата, получают 5,4 *г* (25%) N-β-оксипропио- N'-4-(4- морфолинометил)- фенилгидразина, т. пл. 132—134°, из которого получают *бис*-4-(3-оксо-1-пиразолидино)-бензиловый эфир. Бензольный р-р фенилгидразина (X) обрабатывают 20,5 *г* β-валеролактоном, оставляют на ночь; охлаждают, отфильтровывают 19,3 *г* N-β-гидроксивалеро-N-фенилгидразида, т. пл. 117—118° (из этилацетата), 100 *мл* X и 100 *мл* γ-валеролактона нагревают при 90°, смесь охлаждают, получают 95 *г* сырого N-γ-оксивалеро-N'-фенилгидразида, т. пл. 82—83° (из этилацетата). Л. Волкова

22608 П. Сенсибилизированные галоидосеребряные эмульсии. Брукер, Уайт (Sensitized photographic silver halide emulsions. Brooker Leslie G. S., White Frank L.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735770, 21.02.56

Симметричные тиакарбоцианины (ТКЦ), содержащие в положении 9 ациламиногруппу, ф-лы I (R — алкил; R' — алкил, аралкил или арил; R" — ацил; B^1 и B^2 — H или вместе бензогруппа, B^3 и B^4 — H или вместе бензогруппа (B^2 и B^3 могут быть также другими группами): X — кислотный остаток) для оптич. сенсибилизации AgBr-эмульсий получают из 9-аминозамещ. ТКЦ (II) кипячением с 5-кратным избытком

ангидрида к-ты в пиридине с высаживанием эфиром. II получают из 9-алкилмеркапто-ТКЦ (см. пат. США 2520358, 29.08.50), кипячением с 10-кратным избытком соответствующего амина в пиридине, иногда с триэтиламином. Пример: смесь 2,77 *г* (1 моль) 3,3′-диметил-9-метилмеркапто-ТКЦ-*n*-толусульфоната и 7,53 *г* (1 моль и 1000% избытка) *n*-фенетидина в 20 *мл* пиридина кипятят 15 мин. Смесь по охлаждении разбавляют 250 *мл* эфира. Осадок отфильтровывают и промывают эфиром, размешивают с горячим ацетоном, охлаждают и промывают на фильтре ацетоном. Выход 3,3′-диметил-9-*n*-фенетидино-ТКЦ-толусульфоната 100%, после двух перекристаллизаций из спирта 50%; оранжевые кристаллы, т. пл. 229—230° (разл.), сенсибилизируют AgBr-эмульсию до 625 *mμ* с максимумом (МС) около 595 *mμ*. 1,29 *г* (1 моль) этого красителя, 1,22 *г* (1 моль и 500% избытка) $(CH_3COO)_2O$ в 15 *мл* пиридина кипятят 7 мин. к по охлаждении разбавляют 250 *мл* эфира. После аналогичной обработки выход 3,3′-диметил-9-*n*-ацетофенетидино- ТКЦ-толусульфоната 79%, после двух кристаллизаций из эф. 58%; темно-зеленые кристаллы, т. пл. 191—192° (разл.); МС ~625 *mμ*. Ниже приведены названия красителей, выход (до кристаллизации), цвет кристаллов, т. пл. (все с разл.), граница сенсибилизации и МС (в *mμ*) AgBr, J-эмульсии: 3,3′-диметил-9-анилино-ТКЦ-толусульфонат, 100%, оранжево-красные, 186—187°, 650, 600; 3,3′-диметил-9-(*м*-хлоранилино)-ТКЦ-толусульфонат, —, красные с зеленоватым отливом, 234—235°, 635, 600; 3,3′-диметил-9-(*n*-толуидино)-ТКЦ-толусульфонат, —, оранжево-красные, 223—225°, 630, 600; 3,3′-диметил-9-(*м*-толуидино)-ТКЦ-толусульфонат, коричневато-желтые с зеленоватым отливом, 147—149°, 640, 600; 3,3′-диметил-9-*н*-гептиламино-ТКЦ-толусульфонат, —, оранжевые, 144—146°, 530, 500; 3,3′-диметил-9-бензиламино-ТКЦ-толусульфонат, —, светло-оранжевые, 174—177°, 550, 500; 3,3′-диметил-9-амино-ТКЦ-толусульфонат, —, коричневато-оранжевые, р-р в метиловом спирте желтый; 3-этил-3′-метил-9-(*n*-фенетидино)-ТКЦ-толусульфонат, 75%, красноватые, 191—192°, 600, —; 3,3′-диметил-4,5,4′,5′-дибензо-9-(*n*-фенетидино)-ТКЦ-хлорид, 97%, темно-зелен., 210—211°, 680, 650; 3,3′-диметил-9-(ацетил-*м*-хлоранилино)- ТКЦ-толусульфонат, темные с зеленоватым отливом, 206—209°, 640, 625; 3,3′-диметил-9-ацетиланилино-ТКЦ-толусульфонат, темно-синие, 188—189°, 650, 625; 3-этил-3′-метил-9-ацетил-*n*-фенетидино-ТКЦ-толусульфонат, бронзовые, 157—158°, 630, 620; 3,3′-диметил-9-ацетил-*м*-толуидино-ТКЦ-толусульфонат, голубоватые, разл. при 152°, 640, 625; 3,3′-диметил-9-ацетил-*n*-толуидино-ТКЦ-толуолсульфонат, зеленые, 169—173°, 645, 625; 3,3′-диметил-4,5-4′,5′-дибензо-9-ацетил-*n*-фенетидино-ТКЦ - толусульфонат, пурпурные, 187—189°, 685, 670; 3,3′-диметил-9-ацетил-N-*н*-гептиламино-ТКЦ-толусульфонат, голубовато-зеленые, 220—221°, 645, 630; 3,3′-диметил-9-ацетил-бензиламино-ТКЦ-толусульфонат, темно-красные с зеленоватым отливом, 223—224°, 640; 3,3′-диметил-9-ацетил-N-β-нафтиламино-ТКЦ-толусульфонат, медные, разл. при 198°, 640, 625; 3,3′-диметил-9-ацетиламино-ТКЦ-толусульфонат, медные, 208—210° (AgBr, Cl-эмульсия), 595—560. Применяя ангидриды других к-т, получают производные с различными ацильными группами.

Н. Спасокукоцкий

22609 П. Способ проявления фотографических снимков с применением обращения. Гейсхеймер, Салье (Verfahren zur Umkehrentwicklung fotografischer Aufnahmen. Geisheimer Erich, Salje Güuther) [Dr. Bergerhoff-Kameragesellschaft m. b. H.].Пат. ФРГ 955925, 10.01.57

В способе обращения при сильной недодержке получают позитивное изображение (ПИ) без промежуточного освещения обработкой в энергичном проявителе с едкой щелочью. Проявляется только кол-во AgBr, необходимое для ПИ. Одновременно значительно повышается светочувствительность, что позволяет проводить съемку при неблагоприятном освещении, с малыми выдержками или при сильном диафрагмировании. Для построения ПИ используется только часть оставшегося AgBr. При отбеливании в H_2CrO_4 серебро превращается в Ag_2CrO_4; около частично проявленных зерен AgBr, окруженных р-ром NaBr, образуется свободный бром, образующий с желатиной соединение в виде тонкой пленки, более прочной и непроницаемой в тех местах, где образовалось больше NaBr при первом проявлении, т. е. в светах. Второй проявитель, называемый активирующим щелоком, служит для растворения Ag_2CrO_4 и активирования AgBr, причем это активирование сильнее в местах, где упомянутая пленка тоньше, т. е. в тенях. Решающее значение для активирования AgBr имеет то обстоятельство, что оно уже подвергалось первому проявлению. При втором проявлении AgBr проявляется в соответствии со степенью его активирования. Фиксирование обычное.

К. Мархилевич

22610 П. Способ фотографической обработки. Аткинсон (Method of photographic processing and developer therefor. Atkinson Ralph B.), Пат. США 2759824, 21.08.56

Недостатком некоторых чернящих р-ров для второго проявления является выделение H_2S и вуалирование пленки, обрабатываемой в машине, а также занесение чернящего р-ра в первый проявитель. Предложен способ обработки при последовательности операций: зарядка пленки, первое проявление, промывка, отбеливание, промывка, осветление, второе проявление, промывка, после чего начинается новый цикл обработки пленки. Установлено, что ионы некоторых тяжелых металлов в первом проявителе могут реагировать с заносимым сульфидом или тиомочевиной, предотвращая их вредное влияние. Рецепт первого проявителя: гидрохинон 22,5 *г*, Na_2SO_3 30 *г*, едкий натр 22,5 *г*, борная к-та 5,0 *г*, KBr 5,0 *г*, аммиак (22%-ный) 5,0 *мл*, $Pb(CH_3COO)_2$ 0,25 *г* или $CuSO_4$ 2,0 *г*, вода до 1 *л*. Вторым проявителем может служить р-р Na_2S или тиомочевины, напр: тиомочевина 10—100 *г*, едкий натр. 10—100 *г*, вода до 1 *л*.

К. Мархилевич

22611 П. Фотографический ферротипный процесс. Пиккетт (Photographic ferrotyping process. Pickett Roy L.). Пат. США 2760883, 28.08.56

В ферротипном процессе для получения высокого глянца и повышенной гибкости, а также уменьшения скручивания отпечатков, прилипания их к поверхности ферротипных пластинок или барабана и исключения образования пятен применяют неядовитый, неогнеопасный и допускающий при глянцевании более высокую т-ру сушки отпечатков водн. р-р эфира целлюлозы, напр. метил-, этил-, пропил-, изопропил-, *н*-бутил- и бензилцеллюлозы, а также различных карбоксиалкилцеллюлоз и оксиаминоцеллюлоз, а также смеси простых эфиров целлюлозы в конц-ии от 0,25% до 1,5%, предпочтительно от 0,4% до 0,7% (по объему). Рекомендуется прибавлять смачивающее или диспергирующее в-во, напр. Na-соль диоктил-, дибутил- и дигексилсульфоянтарной к-ты в конц-ии в рабочем р-ре от 0,05 до 5%. Пример 1. Растворяют 56,6 *г* метилцеллюлозы в ~227 *мл* воды при 44° и разбавляют р-р до ~908 *мл* водой при т-ре 0,5°. Полученный р-р разбавляют в отношении 1 : 8 водой при 24°

Время обработки отпечатков 3 мин., после чего отпечатки вынимают и накатывают на нагретый ферротипный барабан; т-ра сушки ~82°. К. Мархилевич

22612 П. Усовершенствование светочувствительных веществ для диазотипии. Валь (Perfectionnements aux produits photosensibles pour diazotypie. Wahl Henri). Франц. пат. 1123399, 20.09.56

В диазотипии для получения темных синих, фиолетовых или черных тонов вместо смеси нескольких компонент можно пользоваться только одной компонентой, представляющей собой гетероциклич. соединение (I) с четвертичным атомом N и с CH_3-группой в

HO — $\overset{+}{N}R$ — CH_3 X^- II

орто-положении по отношению к этому атому, конденсированное с бензольным ядром, содержащим, по крайней мере, одну гидроксильную группу. I содержат пятичленный гетероцикл и имеют ф-лу (II) (X — анион, A—S или Se, R — алкил или аралкил). Пример. На обычную подложку (бумагу, пленку) наносят р-р состава: аминодифениламиндиазонийхлорид 25 *г*, винная к-та 20 *г*, стабилизатор — Na-соль нафталинтиосульфокислоты 40 *г*, антиоксидант — тиомочевина 20 *г*, компонента — диметилсульфат 2-метил-6-оксибенаселеназола 15 *г*, вода 1 *л*. После экспонирования под ориналом NH_3-газом проявляются черные с фиолетовым оттенком линии на белом фоне. К. Мархилевич

22613 П. Способ повышения светочувствительности цветных пленок, в особенности с обращением. Нёйгебауэр (Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit von photographischen Emulsionen für Farbfilme, insbesondere Umkehrfilme. Neugebauer Gustav) [Dr. C. Schleussner Fotowerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957990, 14.02.57

Светочувствительность эмульсий повышается при введении в них, кроме комплексных роданистых солей золота, в-в ф-лы $C(R)=C(Y)C(R')=C(R')C(R')=C(X)$ (кольцо) (I), в которой X—H, OCH_2OR или SCH_2OR; Y—OCH_2OR или SCH_2OR; R — алкил с 1—4 атомами C, а R′ — H или алкил; либо X — OCH_2OR или SH_2OR, а Y — NH_2, причем R также алкил с 1—4 атомами C, а R′—H или алкил. I применяют, вводя в эмульсию перед или во время второго созревания. Указаны 3-аминометилолфенол, 3-метилметилолфенол, изопропилолфенол и др. I вводят в очень малых кол-вах порядка 0,1 γ на 1 *кг* эмульсии. Пример. При введении 0,08 γ дитиорезорцин-диметилолэфира на 1 *кг* эмульсии, содержащей компоненту сине-зеленого красителя и сенсибилизированной к красным лучам, светочувствительность увеличивается в два раза при той же градации. К. Мархилевич

См. также: Оптическая сенсибилизация 20736. Дубление фотослоев 23629, 23630, 23633. Проявление 20766. Обработка фотоматериалов 20846. Цветное проявление 20800

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

22614. Расчеты по внутренней баллистике. Зейц (Innerballistische Berechungen. Seitz Georg), Explosivstoffe, 1957, 5, № 3, 53—57 (нем.)

Рассмотрены случаи: 1) когда движение снаряда начинается только после того, как один сорт пороха полностью сгорает, 2) когда движение снаряда и горение обоих сортов пороха начинается не одновременно, 3) когда из двух порохов один горит прогрессивно и 4) когда движение снаряда и горение пороха начинаются одновременно. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 61807. М. Фишбейн

22615. Азотистый иприт. Дельман (Stickstofflost. Dählmann Heinz), Zivil. Luftschutz, 1957, 21, № 3, Techn.-chem. Sonderbeil., 5—8 (нем.)

Обзор хим. р-ций трихлортриэтиламина (I): р-ции с окислителями, присоединение к-т, р-ции с минер. солями и органич. соединениями. Анализы I: предварительные испытания, капельные пробы и экстракционные способы открытия. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 12420. В. Уфимцев

22616. О термостойкости и влагостойкости спичек. Поспелов В. А., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 2, 14—15

Исследовался способ повышения стойкости спичек к воздействию высоких т-р (от 20 до 70°) и влаги окружающего воздуха (от 20 до 100% относительной влажности). Установлено, что основной причиной ухудшения зажигательных свойств спичек является изменение процентного содержания бертолетовой соли и хромпика в зажигательной массе, вследствие диффундирования в в-во головки парафина (или его легких фракций), применяемого для пропитки спичечной соломки, что значительно уменьшает соотношение между кол-вами горючего материала и окислителем и этим понижает чувствительность спичек к зажиганию. Кроме того, под влиянием высокой т-ры хромпик раскисляется, превращаясь в нерастворимую окись хрома, окисляя при этом белковые в-ва животного клея, входящего в состав спичечной массы, и задубливает его, переводя в нерастворимое состояние, чем нарушается пеносуспензионная структура спичечной головки, ухудшаются абразионные свойства спичек, и они становятся менее чувствительными к зажиганию. Для предотвращения указанных дефектов рекомендуется: 1) применять высокоочищенный белый натуральный или синтетич. парафин, как обладающий меньшей диффундирующей способностью, 2) вводить в массу спичечной головки избыток бертолетовой соли для компенсации потери хромпика, вызываемой его разложением при повышенных т-рах, 3) применять для изготовления спичек только высоковязкие мездровые клеи, совершенно исключив применение костного клея, а также гуммитраганта как пенообразователя. М. Фишбейн

22617 К. Химия отравляющих веществ (Боевые отравляющие вещества и некоторые сильнодействующие инсектициды). Кириллов, Фабрикант [Химия на отровните вещества. (Бойни отрови и някои силно действуващи инсектициди). Кириллов М., Фабрикант А.]. София, Наука и изкуство, 1956, 596 стр., 14.40 лв. (болг.)

22618 П. Способ торпедирования нефтяных скважин (нитроглицерином). Берроуз, Кук (Oil well torpedo. Burrows Lawton A., Cook Melvin A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 511803, 12.04.55

Для уменьшения чувствительности к механич. воздействиям нитроглицерина, применяемого для торпедирования нефтяных скважин, в нем растворяют 50—20 вес. % смеси динитротолуола с тринитротолуолом, взятых в соотношении от 1 : 1 до 4 : 1. Напр., используют смесь состава (в %): нитроглицерина 60, динитротолуола 28 и тринитротолуола 12. М. Фишбейн

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

22619. **Методы определения параметров, принятых в международной классификации каменных углей.** Левин Е. В. Кокс и химия, 1957, № 6, 58—62

Описаны методы определения спекаемости и коксуемости каменных углей, принятых в качестве параметров в Международной классификации каменных углей. Спекаемость углей рекомендовано определять по индексу вспучивания или по методу Рога (Польша), а коксуемость — с помощью дилатометра Одибера — Арню или по методу Грэя — Кинга (Англия).

Д. Цикарев

22620. **Основные положения нового проекта классификации энергетических углей в Польше.** **Мелецкий, Игнатович, Шарафинский** (Zasady nowego projektu normy klasyfikacji węgli energetycznych. Mielecki Tadeusz, Ihnatowicz Andrzej, Szarafinski Zygmunt), Przegl. gorniczy, 1957, 13, № 7-8, 379—384 (польск.)

В рассматриваемом проекте характеризующие угли параметры разделены на две группы: 1) основные — теплота сгорания рабочего топлива в *ккал/кг* (по каждому из 9 классов углей указывается низший предел); зольность рабочего топлива в процентах (указывается высший допустимый предел); 2) ориентировочные — влажность общая в процентах; содержание балласта в рабочем топливе в процентах (зола + влага общая); влажность воздушно-сухого угля, высушенного при 18—20°, в процентах, теплота сгорания в пересчете на сухой беззольный уголь в *ккал/кг*. Приводятся обоснования новых норм и замечания по методам анализов углей для их классификации. К. З.

22621. **О состоянии работ по проблеме «Новая техника коксования и обогащения углей»,** Вестн. АН СССР, 1957, № 9, 101

В Президиуме АН СССР рассмотрены работы по освоению процесса непрерывного коксования, применению нового метода коксования к углям восточных месторождений, комплексному использованию минер. части углей и метода эффективного сухого обессеривания и обеззоливания углей (паро-воздушно-магнитный метод), проведенные ин-тами АН и другими организациями; по рассмотренным работам приняты решения.

М. Пасманик

22622. **Структура каменных углей как область исследования.** **Кревелен** (Die Steinkohlestruktur als Forschungsgebiet. Krevelen D. W. Van), Vest. Slov. kem. društva, 1956, 3, № 3-4, 81—111 (нем.; рез. словенск.)

Лекция в Высшей технической школе в Белграде в мае 1956 г. Обобщены результаты физ.-хим. исследований структуры каменных углей (КУ). В качестве основных структурных параметров КУ предложены: показатель конденсации колец, ароматичность и средние размеры многоядерной ароматики. Показаны структурные изменения КУ в процессе углефикации, а также изменения электрич. (диэлектрич. постоянная) и механич. (упругость, дробимость и проч.) свойств в зависимости от степени углефикации. Рассмотрен характер пористости (размеры и кол-во пор) КУ. Библ. 21 назв.

Д. Цикарев

22623. **Ароматический характер и окраска угля.** **Фридел** (Aromaticity and colour of coal. Friedel R. A.), Nature, 1957, 179, № 4572, 1237—1238 (англ.)

На образцах Питтсбургского витрена (84% С) проведены спектральные измерения в области УФ- и видимого света. Определены интенсивность поглощения витрена и различных многоядерных ароматич. соединений. Предположено, что окраска угля определяется наличием свободных радикалов, имеющих ароматич. структуру, а также наличием электрич. проводимости у отдельных комплексов, входящих в структуру угля.

Д. Цикарев

22624. **Теплота смачивания и влажность ацетилированного угля.** **Мазумдар, Бхангале, Лахири** (Heat of wetting and moisture of acetylated coal. Mazumbar B. K., Bhangale P. H., Lahiri A.), Fuel, 1957, 36, № 2, 254—256 (англ.)

Исследованы теплоты смачивания (ТС) ацетилированных образцов угля и витрена и их влажность. Показано, что ТС метанолом витрена после ацетилирования при 100 и 140° понижается с 23,1 до 13,8 и 11,8 *кал/г*, а влажность с 12,5 до 5,6 и 3,5%. ТС и влажность ацетилированного каменного угля понижалась с 20,9 до 13,4 *кал/г* и с 12 до 4%. ТС и влажность неацетилированного витрена, нагретого 3 часа с водой при 100° и с р-ром $CaCl_2$ при 140° остались без изменения. Проведенными опытами подтверждается предположение авторов о том, что резкое понижение ТС и влажности образцов угля и витрена обусловлено блокированием значительной части полярных OH-групп в процессе ацетилирования.

М. Липец

22625. **Образование органических кислот из битуминозного угля при окислении в щелочной среде.** **Камия** (アルカリ水溶液中における石炭の酸化による有機酸の生成について. 神谷佳男), 工業化學雜誌 Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 197—202 (японск.)

В автоклав емк. 600 *мл* загружали 45 *г* NaOH, 15 *г* битуминозного угля с измельчением 60—120 меш и 300 *мл* воды. Смесь при начальном давл. O_2 27—65 *ат* нагревали со скоростью 5° в 1 мин. до т-ры 200—270° и выдерживали при этой т-ре 0—240 мин. Определяли кол-во нерастворившегося угля, выход растворимых и нерастворимых в воде и эфире к-т. Расход O_2 1—2 *г* на 1 *г* растворившегося угля. Общий выход к-т 50—60%; средний мол. вес их ~230; эквивалентный вес 80—90. При применении в качестве катализатора CuO (1 ч. на 1 ч. взятого C) скорость р-ции возрастала примерно в 10 раз. Бóльшая часть полученных к-т представляла собой порошок желтого цвета, легко растворимый в ацетоне и спирте.

Ю. Ермаков

22626. **Роль влажности при окислении углей при низких температурах.** **Мукхерджи, Лахири** (Die Rolle der Feuchtigkeit bei der Oxydation der Kohlen bei niedrigen Temperaturen. Mukherjee P. N., Lahiri A.), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 3-4, 55—58 (нем.)

Изучено окисление двух углей (У) с различной степенью обуглероживания при пропускании сухого и влажного воздуха (40% относительной влажности) при т-рах 70, 100 и 120° со скоростью 1 *л/час*. Скорость окисления определялась по разности содержания O_2 в исходном воздухе и в газе, выходящем из аппарата, а также по образованию CO_2. Скорость поглощения O_2 из влажного воздуха у высокообуглероженного У была больше, чем из сухого воздуха, а у низкообуглероженного — наоборот. По данным изменения в ходе р-ции отношения CO_2/CO авторы пришли к заключению об участии воды в окислении У.

Н. Гаврилов

22627. **О координировании газоэнергетического хозяйства.** **Шпилевич** (O skoordynowaną gospodarkę gazoenergetyczną. Szpilewicz Aleksander), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 1, 3—6 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

В энергетич. балансе Польши высококалорийные газы составляют только ~2,5%, а потери газов за год составляют по коксовым газам 60 млн. $м^3$ и по доменным 1,6 млрд. $м^3$. Высказаны соображения, мотивиро-

ванные расчетным примером организации сопряженного газоэнергетич. хозяйства группы предприятий: коксохим. з-д — металлургич. з-д — з-д хим. синтезов, о необходимости координации в пром-сти газового и энергетич. хозяйства. Показаны преимущества такой координированной системы. К. З.

22628. **Новые методы исследования и управления процессом измельчения углей для коксования.** **Бурстлейн** (Eine neue Methode der Untersuchung und Lenkung des Mahlvorganges von Kokskohle. Burstlein Eugene), Bergakademie, 1957, 9, № 2, 51—61 (нем.)

С помощью кривых измельчения исследовано дробление различных углей в зависимости от типа дробильного агрегата, прочности компонентов шихты и т. д. Предложены схемы регулируемого процесса измельчения. Г. Стельмах

22629. **Селективная и петрографическая обработка углей для коксования. Кудела** (Selektivnií a petrografická příprava uhlí pro výrobu koksu. Kůdela VI), Paliva, 1957, 37, № 7, 221—225 (чешск.)

Изложены теоретич. основы и технологич. варианты селективного и петрографич. метода обработки углей для коксования (метод «Совако»), заключающегося в комбинированном измельчении и просеивании углей с получением шихты требуемых качеств. К. З.

22630. **Краевой угол смачивания ртути на поверхностях угля и кокса. Инглс** (The contact angle of mercury at coal and char surfaces. Ingles O. G.), Fuel, 1957, 36, № 2, 252—254 (англ.)

Краевые углы смачивания (Θ_0) на границе Hg — уголь и кокс измерены в метаноле, CCl_4, C_6H_6 и эфире. Показано, что в зависимости от применяемой жидкости Θ_0 имеет значения для лигнина 98—99, для полуантрацита 103—107 и для кокса, полученного при 500, 600 и 900°, соответственно 108—115; 114—119 и 120—125°. Проведено измерение плотности кокса в перечисленных жидкостях, показавшее согласие с величинами, найденными в He. Найденное значение Θ_0 на границе Hg — уголь меньше обычно принимаемой величины 140°. М. Липец

22631. **О некоторых вопросах флотации каменноугольной мелочи. Дочкал** (Některé otázky flotace černouhelných mourů. Dockal Milan), Uhlí, 1957, 7, № 2, 52—55 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Экспериментально установлено, что путем увеличения скорости вращения импеллера можно увеличить степень аэрации флотационной пульпии и тем самым повысить удельную производительность флотомашины. Применяемый на некоторых углеобогатительных ф-ках Чехословакии коллектор «флотокол» обладает недостаточной селективностью по сравнению с окисленными нефтяными маслами, сосновым маслом и флотационными маслами з-да Урекс. Наиболее эффективным из испытанных реагентов является флотационное масло з-да Урекс. У. Андрес

22632. **Мокрое обогащение угольной мелочи с зерном до 2 *мм* с помощью циклонов. Пир** (Le lavage par cyclones des charbons fins de dimension inférieure à 2 mm. Resultats industriels obtenus au charbonnage de Ressaix. Pire E.), Ann. mines Belgique, 1956, Num. spec. juin, 31—37 (франц.)

Описана технологич. схема промышленной установки по мокрому обогащению углей с зерном < 2 *мм* в Рессо (Бельгия), на которой применены циклоны диам. 350 *мм*. Обсуждаются результаты работы этой установки. К. З.

22633. **Петрографический анализ сырого и обогащенного материалов. Лахири** (Petrographic analysis of raw and washed products. Lahiri K. C.), Indian Mining J., 1956, 4, № 9, 100—105 (англ.)

Обычные методы петрографич. анализа требуют больших затрат времени и плохо применимы к индийским углям, содержащим много минер. в-в. Предложено определять колич. петрографич. состав по сокращенным средним пробам, измельченным до 36 меш и спрессованным под давл. ~ 210 *кг* при 130° со связующим. По охлаждении брикет шлифуют, полируют и рассматривают под микроскопом с планиметрич. оценкой содержания отдельных петрографич. компонентов при помощи 6-клавишного интеграционного столика, монтируемого на микроскопе. Проведенная проверка точности нового метода показала, что он дает сопоставимые с обычными методами результаты при определении мацерального и ингредиентного состава углей и показывает достаточную воспроизводимость при анализе параллельных проб. Петрографич. изучение продуктов обогащения показало, что в классах 100 — 3 *мм* содержание витринита и экзинита постепенно снижается от легких фракций к тяжелым, а опак-массы (фузинит, микринит и др.), сланцев и пирита — возрастает. Основным преимуществом предлагаемого метода является значительное сокращение времени на анализы и возможность исследования измельченных средних проб. А. Шахов

22634. **О технических свойствах брикетов из бурого угля (в основном, водостойкости), высушенного дымовыми газами. Рамлер, Шмидт** (Beitrag über das brikettiertechnische Verhalten von mit Feuergasen getrockneter Braunkohle, insbesondere hinsichtlich der Wasserbeständigkeit der Briketts. Rammler Erich, Schmidt Reinhardt), Freiberger Forschungsh., 1957, A, № 72, 109—124 (нем.)

Проведены опыты сушки угля дымовыми газами в барабанной сушилке диам. 3 *м*, длиной 15 *м*. Исследовано влияние размера зерна, давления прессования, примесей циклонной угольной пыли на качество брикетов. Показано, что при сушке угля дымовыми газами происходит, по сравнению с паровой сушкой, некоторое снижение прочности брикетов. Водостойкость повышается с уменьшением размера зерна и увеличением давления прессования. Добавка пыли до 5% увеличивает прочность брикетов. С. Гордон

22635. **Усреднение угольной шихты на коксовых заводах. Киевская** (Uśrednicnie mieszanek węglowych w koksowniach. Kijewska Alina), Koks, smola, gaz, 1957, 2, № 1, 16—19 (польск.; рез. русск., нем., англ.)

Отмечая значение тщательности перемешивания шихты перед загрузкой ее в коксовые печи, автор рассматривает путь, проходимый углями, входящими в состав шихты, начиная с приемных бункеров, кончая угольными башнями у коксовых батарей. Проведен анализ процесса перемешивания на каждой из стадий продвижения шихты и даны практич. замечания по усовершенствованию процесса. К. З.

22636. **Свободные радикалы при спекании ангренских углей. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М., Кривовяз И. М.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 29—32

Спекание гумусовых углей (У) и образование кокса трактуется как химич. взаимодействие свободных радикалов, что обосновывается исследованием парамагнитных свойств ангренских бурых У и твердых продуктов их термич. обработки. Порошки ангренского бурого У при нагревании вначале показали резкое увеличение интенсивности парамагнитного резонанса, доходящей до максимума при 550°, а затем падение до 0° при 950°. В брикетах эффект парамагнитного резонанса исчезал при 700—750°. Н. Гаврилов

22637. **Исследование механизма явлений, протекающих в каменном угле при пластическом его состоянии, путем экстракции растворителями. Хейль-**

перн (Badania mechanizmu zjawisk zachodzących w stanie plastycznym w węglu kamiennym przez ekstrakcję rozpuszczalnikami. Heilpern Stanisława), Koks, smoła, gaz, 1957, 2, № 1, 8—11 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Исходя из предположения, что процесс пептизации угольных зерен в пластич. состоянии в период коксования аналогичен процессу их диспергирования, протекающему при экстракции угля органич. р-рителями, автор провел опыты экстрагирования углей 10 сортов (от газо-пламенных до антрацитов) в автоклаве антраценовым маслом и дифенилом при т-ре 400°; величина зерна 2—3 *мм*. Показано, что для испытанных углей с содержанием летучих в-в > 21% повышение растворимости отвечает повышению их спекаемости и степени углефикации. Опыты с изменением времени экстракции (от 1/2 до 3 час.) показали, что до 1,5 час. растворимость возрастает, после чего увеличение дисперсности прекращается; установлено также, что влияние начальной крупности зерна на степень растворимости и конечную дисперсность значительно больше, чем влияние времени экстракции. К. З.

22638. **Исследование коксуемости каменных углей Чехословакии. Часть I. Тейницкий** (Výzkum černých uhlí ČSR s hlediska jejich koksovacích vlastností. Část I. Tejnický Bohumír), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A8, № 17-26, 110—134 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для расширения применения низкосортных каменных углей в произ-ве кокса и перевода некоторых коксогазовых з-дов, ранее получавших низкокачественный кокс, на произ-во доменного кокса, испытано 40 проб угля из различных пластов. Пригодность примененных лабор. методов определения коксуемости угля доказана результатами испытаний качества кокса, полученного при промышленных коксованиях. А. Шахов

22639. **Применение югославских углей для коксования. Слокан, Коцмур, Оцепек** (Separiranje domačih prenogov za dodatek pri koksanju. Slokan Karel, Kocmur Ivan, Ocepek Drago), Rud. metal. zb., 1957, № 1, 1—14 (словенск.; рез. нем.)

Обсуждаются экономика углеподготовки югославских углей и возможности применения их для коксования. М. Пасманик

22640. **Коксование саарских углей. Шрёдер** (Veredelung der Kohle an der Saar. Schroeder Wilhelm), Bergfreiheit, 1957, 22, № 3, 111—117 (нем.)

Коксование богатых летучими в-вами саарских углей (У) с малой добавкой привозных У достигается применением трамбования или предварительного брикетирования. В качестве отощающей добавки вводят тонко измолотую коксовую мелочь с содержанием влаги до 1%. Доменный кокс также получают из смеси состава (в %): жирных У 70, пламенных У 17, полукокса 13. На 1 *т* кокса из саарских У получается 50—55 *кг* смолы, 8—10 *кг* сульфата аммония, 15—17 *кг* бензола, 450 *нм*³ газа с теплотворностью 4 800 *ккал/нм*³. Налажена откачка метана из угольных шахт в кол-ве до 100 000 *м*³ в месяц. Дано описание отдельных коксохимич. з-дов. Н. Гаврилов

22641. **Устранение уноса из коксотушильных башен. Портчмут** (Elimination of carry-over from coke quenchin towers. Portchmouth A. P.), Gas J., 1957, 290, № 4902, 751—752 (англ.)

Исследован состав и кол-во уноса (У) из тушильных башен при мокром тушении кокса и предложено приспособление для улавливания капель уносимой влаги и коксовой пыли. Наблюдения велись на установке для коксования производительностью 296 *т* угля в сутки, при этом в тушильной башне производилось тушение 80 загрузок горячего кокса по 2,6 *т*. Продолжительность тушения 90 сек., расход воды 4,48 *м*³. При каждом тушении до установки водоотделителя уносилось 158 *л* воды (размер капель 70—240 μ) и ~113 *г* коксовой пыли. Испытана конструкция водоотделителя для улавливания уносимой капельной влаги, состоящая из 2-слойной отбойной перегородки с размерами брусьев 76 × 12 *мм* и шагом 70 *мм*; расстояние между слоями 25 *мм*. Перегородка устанавливается под углом 70°. В результате У воды снизился на ~ 75%. Высказано предположение, что при этом будут удаляться и частицы коксовой пыли тех же размеров. Д. Цикарев

22642. **Природа каменноугольного пека. Франк** (Die wahre Natur des Steinkohlenteerpechs. Franck Heinz-Gerhard), Bitum., Teere, Asph., Peche, und verw. Stoffe, 1955. 6, № 2, 42—46 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 7659.

22643. **Состав и строение каменноугольного пека. Вуд, Филлипс** (The constitution and structure of coal-tar pitch. Wood L. J., Phillips G.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 7, 326—338 (англ.)

Пять торговых образцов пеков (П), окисленный П (продувка 2 часа воздуха при 325°) и нефтяной битум прямой гонки фракционированы р-рителями (петрол. эф., бзл. нитробензол, хинолин) и определены мол. веса и элементарный состав фракций. Низшие фракции П, составляющие до 50%, имели мол. в. 150—300, высшие — от 1400 (низкотемпературный П) до 3700 (П из горизонтальных реторт). Мол. веса битума и окисленного П превышали 5000. Фракции П коксовых печей состояли из конденсированных ароматич. молекул преимущественно углеводородного характера, метилированных лишь в незначительной степени. Содержание ароматики в П из смолы горизонтальных реторт было меньше. Автор предлагает рассматривать П как переохлажденную жидкость, физич. свойства которой можно разъяснить, не прибегая к кол. теории. А. Кузьмина

22644. **Новая установка для сортировки и хранения кокса в Англии.—** (The Garston coke preparation and storage plant.—), Coke and Gas, 1957, 19, № 214, 89—95 (англ.)

Описывается технологич. схема и конструкция новой установки на станции Гэрстон в районе Ливерпуля. Емкость бункерного склада 2125 *т*, производительность сортировки 75 *т/час*. Установка состоит из 2 секций. Одна секция предназначена для сортировки и хранения кокса с нового коксового з-да с периодически разгружаемыми вертикальными коксовыми печами, вторая обслуживает 8 непрерывно действующих вертикальных коксовых реторт. Раздельно складируются классы: +73,4; 73,4—49; 49—30,6; 30,6—18,4; 18,4—3,0 и 3,0 *мм*. У. Андрес

22645. **Комплексное обогащение сырого антрацена. Гофтман М. В., Емельянова В. П.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 59, 47—66

Исследованы методы получения обогащенного антрацена (I) и карбазола (II) промывкой р-рителями, прессованием на холоду и при 50—70° и ректификацией на колонне на 10 теоретич. тарелок с последующей кристаллизацией. Показано, что последний метод является наиболее экономичным и дает возможность получить сразу после ректификации 42%-ный (324—340°) I и 72%-ный II (343—360°) с выходом обоих продуктов ~ 50%. Предварительное освобождение сырого I от фенолов и оснований не требуется. После перекристаллизации из фурфурола получен 82—87%-ный I, который очищен до 90—91% вторичной кристаллизацией из фурфурола или бензола и сублимирован с получением 95,5%-ного продукта. Кристаллизацией II из бензола получен 85%-ный продукт и 93%-ный после сублимации. Фенантрен получен сульфирова-

нием остатков кристаллизации I (60—65%-ный продукт) и пригоден для получения фталевого ангидрида. Фракции сырого I, кипящие в пределах 292—302°, содержащие 61% флуорена, подвергнуты прессованию при 450 *ат* с последующей перекристаллизацией из фурфурола; получен 82%-ный продукт. Из 100 *кг* сырого антраценового масла получено (в *кг*): 92%-ного флуорена 0,240; 93%-ного I 8,1; 63%-ного фенантрена 2,97 и 93%-ного II 9,32. С. Гордон

22646. **Полукоксование румынских лигнитов в печах типа Лурги. Штефанеску** (Semicocsificarea ligniților din R. P. R. în cuptor Lurgi. Ștefanescu I.), Rev. minelor, 1957, 8, № 7, 314—324, 301—302 (рум.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Опытами полукоксования в печи Лурги показана возможность получения полукокса из румынских лигнитов при сравнительно высоких т-рах. До разрешения вопроса обеззоливания сырья и рационального использования смолы процесс не может быть внедрен вследствие нерентабельности. М. Пасманик

22647. **Влияние низкотемпературной обработки сланца на его технологическую характеристику. Макаров Г. Н., Шмук В. А., Юрцева Т. Г., Пулькина М. К.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 154—162

Показано, что предварительная подсушка сланца до 150° практически не изменяет его технологич. характеристику; подсушка и термич. переработка сланца размером > 100 *мм* нецелесообразны. На лабор. установке исследовали подсушку сланца газообразным теплоносителем, а также определяли степень окисленности и т-ру воспламенения сланца. Установлено, что при подсушке сланца дымовыми газами, содержащими до 10% O_2, возгорание сланца происходит при т-ре > 250°. В. Загребельная

22648. **Получение высококалорийного газа из сланца в прямоточно-пиролизном газогенераторе. Безмозгин Э. С., Ициксон Б. С., Синельников А. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 142—153

На опытном газогенераторе производительностью 5 т сланца в сутки проведено получение газа на паровоздушном и паро-кислородном дутье. Шахта газогенератора состояла из камер сушки, пиролиза и газификации. Дутье подавалось снизу. Газ-теплоноситель с т-рой 100—1100° поступал в верхнюю часть камеры пиролиза и отводился снизу ее с т-рой 600—700°. Сырой сланец подсушивался дымовыми или пиролизными газами. Приведены условия процесса и характеристика продуктов. Средняя теплотворность газа пиролиза 2360 *ккал/нм³*, газа газификации до и после отмывки от CO_2 1600—1800 и 4030 *ккал/нм³*. Выход товарного газа 417 *нм³/т*. Преимущества прямоточно-пиролизного процесса заключаются в полном использовании органич. массы сланца, лучшем сходе топлива и возможности создания агрегатов с бо́льшей производительностью. Н. Лапидес

22649. **Динамика газообразования в слое на подогретом дутье. Сунцов Г. Н.**, Всес. н.-и. ин-т металлург. теплотехн. Бюл. научно-техн. информ., 1957, № 2, 13—23

Исследование процесса газификации коксика на подогретом дутье на эксперим. установке показало, что могут быть выделены две характерные зоны — кислородная, высотой 40—50 *мм*, где происходит интенсивное тепловыделение за счет р-ции горения углерода, и восстановительная, высотой 300—350 *мм*, которая по характеру работы имеет 2 участка: нижний, высотой 60—100 *мм*, в котором происходит интенсивное разложение H_2O и восстановление CO_2, и верхний, высотой 250—300 *мм*, в котором содержание CO_2, CO и H_2 изменяется плавно. Увеличение присадки пара и подогрева дутья снижает интенсивность восстановления CO_2. Продуктами первичных р-ций в зоне восстановления являются CO и H_2. Опытная константа равновесия ($K_{оп}$) р-ции $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ в нижних участках зоны восстановления равна рассчитанной по равновесным соотношениям ($K_{теор}$); при невысоких присадках пара, на выходе из слоя $K_{оп} < K_{теор}$, а при больших присадках пара $K_{оп} = K_{теор}$ по всей высоте слоя. М. Пасманик

22650. **Влияние размеров частиц топлива на условия горения и процесс газификации. Артур, Смит** (The size of solid fuel in relation to the behaviour of combustion and gasification appliances. Arthur J. R., Smith W. D.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1956, 20, № 11, 429—444 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на процессы горения угля в различных топочных устройствах. Показан рост внутреннего потребления низкосортных углей в США за последние годы. Даны рекомендации о размере частиц топлива различных топочных устройств. Рассмотрены вопросы применения пылевидного топлива. Подчеркнута нецелесообразность дополнительного размола малоценного топлива. Библ. 83 назв. О. Кальницкий

22651. **Гидрокарбонизация угля в высококалорийный газ. Часть I. Ньюман, Пайпилен** (Hydrocarbonization of coal for high btu gas... Part I. Newman L. L., Pipilen Arnold P.), Gas Age, 1957, 119, № 10, 16—21 (англ.)

Теоретически рассмотрены три возможных пути получения CH_4 из угля: 1) парокислородная газификация с метанированием, 2) частичная гидрогенизация с парокислородной газификацией и 3) гидрогенизация с каталитич. крекингом. В идеальных условиях применение гидрогенизации увеличивает термич. эффективность на 12—15%. Исследован выход продуктов при обработке угля в токе N_2 и H_2. Показано, что даже при атмосферном давлении в среде H_2 выход углеводородных продуктов вдвое выше, чем в N_2. Показано также влияние щел. добавок на эффективность газификации. На основании проведенных работ делается вывод, что газы с высоким содержанием CH_4 и высокой теплотворностью получаются при более низких давлениях. Однако кол-во газифицируемого С увеличивается с повышением давления. Достигнутая степень газификации составляет 96%, содержание CH_4 в газе 73,8%. Из петрографич. разностей угля наиболее реакционноспособным является витрен и наименее фюзен. С. Гордон

22652. **Газификация землистого бурого угля УССР под давлением с паровоздушным дутьем на полупромышленной установке. Толубинский В. И., Рабинович М. И.**, Газ. пром-сть, 1957, № 8, 7—11

Опыты газификации украинских бурых углей с паровоздушным дутьем под давлением проведены на опытной полупромышленной установке при давл. 5—19 *ати* и форсировках до 1350 *кг/м²·час*. Установлены основные режимные показатели процесса и их влияние на качеств. и колич. выходы продуктов. Показана практич. возможность ведения устойчивого процесса с получением газа теплотворностью 1700—1750 *ккал/нм³*, которая после отмывки CO_2 и H_2S может быть повышена до 2000—2100 *ккал/нм³*. Сопоставление данных опытов позволяет рассчитывать на возможность дальнейшей интенсификации процесса газификации в слое на паровоздушном дутье путем применения еще более высоких давлений. Н. Гаврилов

22653. **Опытнопромышленная газификация с инжекцией газа в районе Северной Темзы (Англия). Грант, Льюис** (Large scale carrier gas carbonization in the North Thames Area. Grant A. F.,

Lewis C. H.), Gas J., 1955, 282, № 4797, 369—372, 373—375; № 4798, 453—457 (англ.)

На з-де в Кенсал-Грин в нижнюю часть реторт Вудол-Дакхема производительностью по углю 7 *т/сутки* производится инжекция газа-теплоносителя. Переработка угля в обычных вертикальных ретортах непрерывного действия с одновременным вдуванием подогретого газа в реторты отличается теми преимуществами, что производительность реторт увеличивается, а выход смолы повышается. Инжекция газа, содержащего углеводороды, нежелательна, поскольку их крекинг снижает теплотворность газа. Перерабатываемый уголь должен быть равномерен по ситовому составу. В дискуссии показана возможность повышения теплотворности газа и улучшения качества кокса.

В. Загребельная

22654. **Газ из бурого угля Виктории. Андрюс** (Gas from Victoria's brown coal. Andrews R. S.), Australas. Manufacturer, 1956, 41, № 2124, 50, 53—54 (англ.)

На базе больших залежей бурого угля в штате Виктория построен з-д для получения бытового газа газификацией под давлением на парокислородном дутье. Первая очередь состоит из 6 генераторов и дает 0,42 млн. $м^3$ газа в день. Газ транспортируется по газопроводу диам. 45 *см* в Мельбурн и по пути смешивается с газом нефтепереработки для повышения теплотворности до 4200 *ккал/м*^{3}.

С. Гордон

22655. **Мероприятия по улучшению работы газогенераторов. Обливальный Ф. А.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 52—57

С целью повышения производительности газогенераторной станции с газогенераторами типа Керпелли на Лисичанском стекольном з-де проведен ряд мероприятий, в частности подогрев воздуха дутья до 130—140°, достигнуто повышение теплотворности газа с 1450 до 1600 *ккал/нм*^{3}, форсирован режим работы газогенераторов и среднегодовая интенсивность газификации в них увеличена с 192 до 236—250 *кг/м*^{2} в 1 час. Указано мероприятие по механизации и автоматизации работы станции.

Н. Кельцев

22656. **Увеличение производительности газогенераторов и повышение качества газа при газификации коксика. Рейфер М. Є.** В сб. Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 37—46

Описаны экспериментально-наладочные работы и конструктивные усовершенствования, проведенные на двух газогенераторных станциях, работающих на коксике, для повышения их производительности.

В. Кельцев

22657. **Малая рационализация газогенераторных станций. Гродский Я. С.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 46—52

Рассмотрены некоторые рационализаторские мероприятия, способствующие повышению технико-экономич. показателей работы и надежности эксплуатации газогенераторных станций на з-дах черной металлургии.

В. Кельцев

22658. **Современная измерительная аппаратура при производстве, распределении и потреблении газа. Доммер** (Stand moderner wärmetechnischer Meßeinrichtungen für gasgewinnende, gasverteilende und gasverwendende Betriebe. Dommer O.), Gaswärme, 1957, 6, № 4, 132—139 (нем.)

Краткая характеристика технич. газов и типов контрольно-измерительных приборов для измерения кол-ва и состава газов, т-ры, давления, скорости воспламенения и пр. Представлена схема предложенного автором прибора для регистрации и автоматич. регулировки теплового потока, поступающего при сжигании газов на обогрев коксовых и других промышленных печей. Действие прибора основано на одновременной регистрации кол-ва проходящего газа (с помощью диафрагмы и кольцевых весов) и теплового потока (посредством термоэлектрич. схемы с электронными усилителями и самописцами). В электрич. схему включено управление дроссельной задвижкой, установленной на газо- или воздухоподводящей линии.

Д. Цикарев

22659. **Кондиционирование газа для транспортировки под высоким давлением и распределения в городской сети. II.**— (Condizionamento del gas per il trasporto ad alta pressinoe e per la distribuzione urbana. II.—), Gas (Ital.), 1956, 6, № 2, 39-50 (итал.)

Рассматриваются вопросы старения прокладочных материалов, отложения смол и углеводородных гидратов в газопроводах, а также одоризации газа. В. Ш.

22660. **Абсорбция NH_3 при сухой сероочистке по способу Бранда. Зоммер** (NH_3-Absorption in der trockenen Reinigung bei Anwendung des Brand-Verfahrens. Sommer W.), Neue Deliwa-Z., 1957, № 3, 81 (нем.)

Освещается опыт эксплуатации установки для сухой сероочистки газа с одновременным поглощением HCN и NH_3. Конц-ия в газе H_2S 300 *г*, NH_3 60—100 *г* и HCN 5 *г* в 100 $м^3$. Установка имела помимо четырех обычных камер с поглотительной массой дополнительную камеру размером 2 × 3 × 1 *м*, заполненную в нижней и в верхней части коксом с очистной массой и в середине отработанной массой, содержащей Fe_2S_3 (для связывания NO). Газ вводится в середину ящика, а выводится сверху и снизу, при этом он очищается от остатков смолы, механич. примесей, а также от окислов азота, HCN и частично от NH_3. Масса для сероочистки является катализатором р-ции между NH_3 и HCN. В результате предварительной очистки газа условия эксплуатации установки значительно улучшаются, на 50% увеличивается емкость очистной массы. Конц-ия NH_3 после 1-й камеры снижается до 5—15 *г/100 нм*^{3}; остаточный NH_3 вымывается водой в скруббере после прохождения всех башен. Вода спускается в канализацию. По данному способу для очистки 2,4 млн. $м^3$ газа требуется 12 *т* очистной массы люкс.

И. Марьясин

22661. **Промышленные газовые горелки и их применение для сжигания различных газов. Швидесен** (Die industriellen Gasbrenner und ihre Anwendung bei verschiedenen Brenngasarten. Schwiedeßen), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 34—35 (нем.)

Предложено различать 4 типа горелок: 1) с параллельными потоками газа и воздуха, смешивающимися у отверстия горелки, 2) с вихревым движением смеси, 3) тангенциально-аксиальные, в которых газ движется по оси горелки, а воздух поступает в смесительную камеру тангенциально и 4) инжекторные, в которых воздух засасывается за счет большой скорости движения газа. Выбор типа горелок производится по ряду факторов, важнейшими из которых являются давление газа и воздуха, длина пламени, диапазон изменения производительности, а также свойства газов. Все горелки являются приспособлениями для смешения газа и воздуха; чем интенсивнее смешение, тем лучше идет сжигание.

М. Марьясин

22662. **Об образовании отложений в опытных установках для сжигания пылевидного топлива. Марскелл, Миллер** (Some aspects of deposit formation in pilot-scale pulverized-fuel-fired installations. Marskell W. G., Miller J. M.), J. Inst. Fuel, 1956, 29, № 188, 380—387 (англ.)

Описаны два типа опытных установок для сжигания пылевидного топлива, на которых изучалось влияние отдельных компонентов угля на образование отложений и которые использовались для оценки

технич. мероприятий, примененных для снижения скорости нарастания отложений. Проверялись эффективность увлажнения подаваемого для сжигания воздуха и рециркуляция горячих газов. Показано, что оба эти мероприятия дают некоторый результат. Установлено, что содержащийся в угле Cl имеет важное значение, так, напр., наличие HCl в газах сгорания заметно влияет на характер и скорость нарастания отложений.

Л. Пашковская

22663. **Практическое применение теории отбора проб углей.** Вудхаус (The practical application of coal sampling theory. Woodhouse G.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 196, 249—262 (англ.)

Показано, что при отборе проб для определения золы на расхождение результатов анализа влияют гранулометрич. состав проб, характер распределения золы между фракциями различного размера и среднее содержание золы. Максим. отклонение для кусков одинакового размера наступает при зольности ~ 30%. Предложена ф-ла расчета отклонений, вызываемых гранулометрич. составом.

Д. Цикарев

22664. **Применение дифференциального термического анализа при исследовании углей.** Кирш (Die Anwendung der Differentialthermoanalyse bei der Kohlenuntersuchung. Kirsch Helmut), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 5-6, 87—92 (нем.)

Методом дифференциального термич. анализа можно идентифицировать и полуколич. определить состав минер. примесей в угле (У). В восстановительной атмосфере с помощью термограмм можно определить степень углефикации и коксующие свойства У. Термограммы всех У имеют небольшие эндотермич. эффекты при 180°, являющиеся следствием отщепления воды. В пределах 400—600° наблюдаются два эндотермич. эффекта, связанные с отщеплением летучих и образованием жидких продуктов. Характер эффекта и т-ра, при которой он имеет место, связаны с кол-вом летучих. С увеличением степени углефикации температурные пределы эндотермич. эффекта повышаются. Установлена связь между характером и т-рой эндотермич. эффекта и коксующими свойствами угля.

С. Гордон

22665 К. **Новые направления в зарубежной технике брикетирования угля.** Хотунцев Л. Л., Ремесников И. Д., Махалов П. Н. М., Углетехиздат. 1957, 103 стр., илл., 3 р.

22666 К. **Новые методы производства газа в странах Западной Европы.** Терехов С. Л. Л., Гостоптехиздат, 1957, 108 стр., илл., 4 р. 80 к.

22667 К. **Карманный справочник по газу и воде. Часть II. Газ. Научно-технические основы практики газоснабжения. Издание Германского союза специалистов по газо- и водоснабжению.** Ред. Лаурин (Taschenbuch für das Gas- und Wasserfach. II. Teil. Gas. Wissenschaftlich-technische. Arbeitsunterlagen für die Gasversorgung. Hrsg. Dtsch. Verein Gas- und Wasserfachmännern. Gesamtbearb. Laurien Helmut. München, R. Oldenbourg, 1957, XX, 353 S., ill., 16 — DM) (нем.)

Подробно см. РЖХим, 1958, № 1, стр. 523.

22668 Д. **Исследование термического разложения диктионемового сланца.** Сийрде А. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Таллинск. политехн. ин-т, Таллин, 1957

22669 С. **Общая классификация углей (временный стандарт).** (General classification of coal. (Tentative). U. D. C. 662.66, 620. 168.3, (083.74) (54).). Инд. стандарт, IS № 770: 1955 (англ.)

22670 П. **Гравитационное обогащение угля, руд и т. п.** Ленсен (Schwimm- und Sinkaufbereitung von Kohlen, Erzen od. dgl. Lenssen Hans Adolf) [Gewerkschaft Zeche Heinrich]. Пат. ФРГ 942203, 26.04.56

Устройство для гравитационного обогащения в тяжелых жидкостях (ТЖ) углей, руд и подобных зернистых материалов, состоящее из ванны, в которой с помощью транспортера с малой скоростью движутся плоские полки, укрепленные перпендикулярно направлению движения и достигающие дна ванны. Полки, дно и стенки ванны образуют ряд камер, непрерывно движущихся по всей длине ванны. Дно и стенки камер могут быть также образованы лентами транспортеров, расположенных по дну и вдоль стенок ванны и двигающихся с той же скоростью, что и полки. Непрерывно движущиеся полки подхватывают подаваемую с переднего края ванны разделяемую смесь и ТЖ и перемещают ее по всей длине ванны. За время перемещения камер происходит расслаивание смеси. Высота столба жидкости в камере регулируется кол-вом подаваемой смеси. Всплывшие в ТЖ фракции обогащаемого материала выносятся движущимися камерами через заднюю наклонную стенку ванны. Устройство позволяет сократить время обогащения. Приведены схемы устройства.

Д. Цикарев

22671 П. **Приспособление для обогащения углей и других минералов методом всплывания.** Грюнвальд (Vorrichtung zur Schwimm- und Sinkscheidung von Steinkohlen oder anderen Mineralien. Grünwald Ernst-Otto) [Klöckner-Humboldt-Deutz]. Пат. ФРГ 951201, 25.10.56

Обогащение в тяжелых суспензиях производится в заполненной тяжелой жидкостью U-образной трубе, к которой присоединено наклонное колено для стока жидкости с погрузившимися частицами материала. Предложено устройство, позволяющее вводить в U-образную трубку выше и ниже колена воздух под давлением.

Н. Гаврилов

22672 П. **Способ и аппаратура для приготовления однородной смеси угля и смолы** (Procédé d'obtention d'un mélange homogène de charbon et de brai et appareil pour l'application dudit procédé) [Sosiété commerciale d'affrêtements et de commission]. Франц. пат. 1109141, 23.01.56

Частицы угля ссыпают непрерывно из дозатора на ленточный транспортер (Т) и орошают жидкой смолой в точках, надлежащим образом расположенных по всей ширине ленты, производя разжижение смолы посредством водяного пара низкого давления, после чего сошедший с Т уголь тщательно перемешивают. Аппаратура состоит из ленточного Т, дозатора и смесителя.

Н. Гаврилов

22673 П. **Подготовка угля для коксования.** Круппа, Ринкхофф (Processed coking coal. Kruppa W. J., Rinckhoff J. B.). Англ. пат. 724774, 23.02.55

Предложен способ подготовки слабо-коксующихся и -вспучивающихся углей для брикетирования и последующего коксования, заключающийся в быстром нагреве их в псевдоожиженном состоянии с последующим окислением воздухом при т -ре 360—425° и быстром охлаждении. Уголь измельчается до пылевидного состояния и подсушивается в струе горячего воздуха, являющегося одновременно и средством транспорта, и затем подается в змеевиковый теплообменник, где происходит его нагрев и окисление. Обработанный уголь по трубопроводу поступает в оросительный холодильник, быстро охлаждается и направляется в циклон, где отделяется от воздуха и поступает на брикетирование или в бункер для хранения. Коксование осуществляется за счет сжигания газов, получаемых при сухой перегонке брикетов.

Д. Цикарев

22674 П. Сухая перегонка. Силсби (Distillation process. Silsby Charles Forbes) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2743217, 24.04.56

Метод карбонизации тонкоизмельченного угля, способного к агломерированию (А) при т-ре коксования. Поток угля при т-ре не менее чем на 100° ниже т-ры его А вводится в верхнюю часть вертикальной зоны коксования на расстоянии ~ 1,5 *м* от боковой ее стенки и проходит во взвешенном состоянии через зону в токе горячего инертного газа, который вводится в нижнюю часть зоны при т-ре > 800°; кол-во вводимого газа устанавливается таким, чтобы время падения частиц было в 1,5—3 раза меньше, чем в статич. условиях. Частицы угля при прохождении через зону не контактируют с ее стенками до нагрева их до т-ры А. Изменением кол-ва подаваемого газа можно менять скорость падения частиц и осуществлять процесс полной отгонки летучих продуктов и коксования. Приложена схема. С. Гордон

22675 П. Способ получения реактивного кокса. Эгалон, Жюлли (Procédé de préparation de cokes réactifs. Egalon R., Jully Ch.). [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Ets Kuhlmann)]. Франц. пат. 1119248, 18.06.56

Для получения кокса с повышенной реакционной способностью из коксовой мелочи угольную мелочь перед коксованием тщательно смешивают с порошкообразной Fe_2O_3 в кол-ве ⩽ 6%, предпочтительно 0,5—1% (можно применять пиритные огарки). Полученный кокс обрабатывают водн. р-ром одного или нескольких хлоридов щел. металлов. Можно применять р-р NaCl или сильвинита с конц-ией 15 *г/м*³, либо морскую воду. М. Пасманик

22676 П. Получение плотного кокса путем уменьшения вспучивания при коксовании. Уэнделл (Production of dense coke by retarding from formation during coking. Wendell Charles B., Jr). Пат. США 2744856, 8.05.56

Процесс коксования угля с получением кокса повышенной плотности отличается тем, что поверхность слоя коксуемого угля непрерывно орошается летучими жидкими углеводородами (У), задерживающими при своем испарении вспучивание угля. Подача У производится до полного удаления летучих компонентов шихты. Процесс может быть осуществлен также нагревом снизу слоя коксуемого угля до т-ры 815°, при которой начинается вспучивание, и равномерным орошением поверхности летучими У. Используемые для орошения У могут состоять из летучих продуктов коксования. Осуществление этого процесса дает в среднем увеличение плотности кокса на 20%. Дана схема. С. Гордон

22677 П. Методы работы стационарных вертикальных реторт (Methods of operating static vertical retorts) [Didier-Werke A.-G.]. Аангл. пат. 732418, 22.06.55

Предлагается при работе на стационарных вертикальных ретортах вначале или раннем периоде коксования в верхнюю часть основной массы загружаемого угля вводить подушку из неспекающего угля или кокса с тем, чтобы к моменту новой загрузки наверху образовался слой рыхлого кокса, имеющего ту же т-ру, что и нижний слой. Рекомендовано для загрузки применять воронку с удлиненной насадкой, имеющую объем, равный объему подушки. Д. Цикарев

22678 П. Устройство для сухого тушения кокса (Installation pour le refroidissement de coke par voie sèche) [Heinrich Koppers G. m. b. H.]. Франц. пат. 1109887, 2.02.56

Предложено устройство для охлаждения кокса, выдаваемого из коксовых печей, турбулентным потоком холодного инертного газа в наклонно установленных камерах охлаждения (КО); КО предназначена для охлаждения кокса только из одной коксовой печи. КО состоит из бетонного, прямоугольного сечения, газонепроницаемого корпуса, внутри которого монтирован цилиндрич. формы каркас, состоящий из продольных стержней или труб; через просветы между стержнями проходит газ, подаваемый на охлаждение в КО; для спуска охлаждаемого кокса внутри каркаса, по продольной его оси, имеется плоская решетка с размером отверстий 80—100 *мм*, переходящая в винтообразную у места вывода кокса из КО. На входе и выходе кокса в КО устроены сопла для ввода газа или пара; на выходе имеются также сопла для ввода воды. Приложены схемы. С. Гордон

22679 П. Аппарат для управления тушением кокса в тушильной башне (Apparatus for controlling the quenching of coke in a cokequenching tower) [Kippers Ges., H.]. Англ. пат. 725454, 2.03.55

Аппарат состоит из водн. оросительной системы с питательным клапаном, имеющим соленоидный привод, включаемый с локомотива, подающего тушильный вагон к башне. Управление осуществляется при помощи кнопок, реле времени, вспомогательного реле и сигнальной лампы. При входе вагона в башню цепь соленоида замыкается и по ней идет ток, зажигающий сигнальную лампу, но недостаточный для открытия клапана оросительной системы, которое осуществляется только после нажатия кнопки водителем. Через известный промежуток срабатывает реле времени и соленоид закрывает питательный клапан. В случае неполноты тушения водитель может повторить орошение. А. Шахов

22680 П. Коксотушильная станция (Coke quenching stations), [Koppers Co., Inc.]. Англ., пат. 739224, 26.10.55

Отличительная особенность — наличие зумпфа, разделенного фильтрующей сетчатой, керамич. или карборундовой перегородкой на отделения для чистой и грязной воды, и скреперного конвейера, непрерывно удаляющего коксовую мелочь из зумпфа. Во время тушения вода самотеком поступает из напорного бака в оросительную систему, а когда тушение не производится, то перекачивается из чистого отделения зумпфа в напорный бак. Очистку фильтра можно производить путем создания обратного тока воды при помощи спец. трубы с вентилем. Питательный клапан гидравлически открывается и закрывается при помощи реле времени, контролирующего также работу насоса и скребкового транспортера. А. Шахов

22681 П. Способ получения фенолов из масел, их содержащих. Бемман (Verfahren zur Gewinnung von Phenolen aus solche enthaltenden Ölen. Bemmann Rudolf). Пат. ГДР 12135, 24.09.56

Предлагается способ получения фенолов из масел, их содержащих путем обработки масел водн. р-ром карбоната щел. металла (I), предпочтительно Na_2CO_3, под давлением и при т-ре > 100°, с удалением образующейся при этом свободной CO_2 и с образованием фенолята. Способ отличается тем, что обработка под давлением производится в колонне с двумя расположенными друг над другом слоями насадки, причем к верхнему слою подводится I, а к нижнему — масло, подлежащее обесфеноливанию; под нижний слой подается острый пар; образующаяся смесь паров и газов удаляется сверху колонны без образования флегмы. Для окисления фенолятного р-ра может быть использована CO_2, образовавшаяся в процессе, а образующийся при этом I направлен вновь в процесс. Фенольный конденсат, получаемый при охлаждении CO_2-содержащих паров, может быть целиком или частично вновь возвращен в процесс. Изменением соотношения между I и маслом может быть достигнуто неполное,

но селективное обесфеноливание последнего. Пример. В колонну ежечасно подается 2000 объемн. ч. 10%-ного р-ра Na_2CO_3; одновременно на нижний слой насадки вводится 3000 объемн. ч. подлежащего обесфеноливанию масла, полученного прямым гидрированием бурого угля под высоким давлением; это масло выкипает при 80—205° и содержит 154,6 *г/л* фенолов. Под нижний слой подводится водяной пар под давл. 10 *ат*. Сверху колонны отбирается конденсат воды и масла, содержащий 34,2 *г/л* фенолов, а снизу колонны фенолят, содержащий 16% фенолов. После пропускания CO_2 из последнего получаются фенолы, свободные от нейтр. масла. Приводится схема. Б. Энглин

22682 П. **Очистка сырых фенолов. Джонс, Ньюэрт** (Purification of tar acids. Jones Benjamin W., Neuworth Martin B.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2766296, 9.10.56

Предложен способ очистки фенолов среднего каменноугольного масла. Масло с т. кип. 160—240° разгоняется на 2 фракции: 160—190°, содержащую все фенолы и часть крезолов, и 190—240°, содержащую часть крезолов, но в которой отсутствуют фенолы. Фракции подвергаются двойной селективной экстракции — легкая парафиновым дистиллятом (Д) с т. кип. 60—130° и уд. в. < 0,8 и 40—55%-ным водн. р-ром метанола (М), а тяжелая Д и 55—75%-ным р-ром М. Р-р М подается сверху колонны, а Д — снизу. На 1 объем фракции берут по 0,5—5,0 объемов р-ра М и Д. Соотношение объемов Д : р-р М = 0,25—4,0. После отгарки М фенолы подвергаются четкой ректификации. Для получения неокрашенных фенолов р-р М после экстракции легкой фракции подвергается анионному обмену, а затем смешивается с экстрактом из тяжелой части и подвергаются катионному обмену для удаления смоляных примесей. Кол-во материала для анионного обмена ~ 10% от веса фракции. Остаточное содержание нейтр. масел < 0,1%. Д. Цикарев

22683 П. **Способ очистки труб смолоразгонной печи. Калиновский, Гродонь** (Sposob oczyszczania rur pieca destylacyinego. Kalinowski Bohdan, Grodoń Alojzy) [Zakłady Koksochemiczne «Zaborze»]. Польск. пат. 38187, 30.09.55

Для очистки труб непрерывнодействующей смолоразгонной печи от отложений кокса предложено продувать их поочередно водяным паром и воздухом при повышенной т-ре. Это позволяет производить очистку без демонтажа печи, в течение ~ 10 час. вместо 3—8 суток при обычной очистке. К. З.

22684 П. **Аэросмеситель для угольной пыли** (Pulverized coal feeding and pressurizing system) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Австрал. пат. 200021, 1.12.55

Аппарат для непрерывного суспендирования пылевидного материала, напр. угля, подаваемого при атмосферном давлении, в струе газа, напр. кислорода, находящегося под давлением выше атмосферного, состоит из бункера (Б) для пыли, вводимой питателем из открытой приемной воронки, и закрытого конвейера для подачи пыли в камеру смешения (КС). В Б имеется приспособление для регулирования уровня угольной пыли по ее весу и устройство, получающее импульс от перепада давления газа между Б и КС и регулирующее поток газа, подаваемого в КС, в результате чего давление в Б поддерживается большим, чем в КС. М. Робин

22685 П. **Способ получения высококалорийного генераторного газа из влажного топлива, например торфа, бурого угля, дерева и пр. Фегершёльд** (Förfaringssätt för framställning av högvärding generatorgas av yngre fuktigt bränsle, sasom ved. torv, brunkol etc. Fägerskiöld I. S. F.), Шведск. пат. 150499, 28.06.55

Способ получения генераторного газа из влажного топлива в генераторе с двумя шахтами, с обращенным дутьем в верхней шахте и общим отбором газа из обеих шахт, отличающийся наличием сушильной зоны с т-рой ⩽ 270° в верхней части верхней шахты. Из сушильной зоны топливо поступает в зону сухой перегонки, где его нагревают циркулирующим генераторным газом, вводимым несколько ниже этой зоны; при таком ведении процесса в верхней шахте генератора для газификации используются: влага топлива, продукты его сухой перегонки, а также тепло сухой перегонки. К. Герцфельд

22686 П. **Способ производства синтез-газа. Штейншлегер** (Procédé pour la production de gaz de synthèse. Steinschlaeger Michel). Франц. пат. 1110785, 16.02.56

Для произ-ва синтез-газа, содержащего 0—2 объема H_2 на 1 объем CO, твердое, жидкое или газообразное горючее подвергается неполному сжиганию с воздухом при давл. ~ 1 *ат* в присутствии паров H_2O и (или) CO_2 или без них. Полученный бедный газ (БГ) после частичного или полного удаления CO_2, пыли и S-соединений фракционируют при низкой т-ре или разделяют с помощью активированного угля (гиперсорбция). Пример: БГ получают сжиганием жидкого топлива, богатого ароматич. углеводородами, полученного при каталитич. крекировании. После очистки от пыли и S-соединений БГ содержит (об. %): CO_2 6, CO 16, H_2 8, CH_4 1 и N_2 69. Затем из БГ удаляют CO_2 промывкой моноэтаноламином и фракционируют его с охлаждением по циклу Линде (до —192°). В результате получают из 1 млн. *нм*³: а) 10 000 *нм*³ CH_4; б) 270 000 *нм*³ синтез-газа, содержащего CO 59,3, H_2 29,6 и N_2 11,1; в) 660 000 *нм*³ N_2. А. Равикович

См. также: Происхождение твердых горючих ископаемых 21004, 21005; св-ва твердого топлива 21203; обогащение углей 21321; анализ газов 21225; сжигание твердых топлив 21797, 21939, 21940

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

22687. **Нефтепродукты для народного хозяйства. Жалнин И. Е.**, Стандартизация, 1957, № 5, 36—38

Указан ряд мероприятий в области стандартизации, направленных на улучшение продукции нефтяной пром-сти. И. Руденская

22688. **Исследовательские работы на нефтеперерабатывающем заводе Humble Oil and Refining Co (Техас). Грини, Гамильтон** (Operations research activities at Humble. Greaney T. J., Hamilton J. P.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 11, 504—506 (англ.)

22689. **Посещение Голландии группой членов французской ассоциации нефтяников-технологов (Юго-западная группа 26—28 сентября 1955 г.). Орловский. Исследовательский институт Роял Детч Шелл в Амстердаме. Гераль** (Visite de la Hollande par un groupe de membres de l' A. F. T. P. (Groupe sud-ouest les 26, 27 et 26, 27, 28 septembre 1955). Avant-propos. Orlowsky N. Visite au laboratoire Royal Dutch-Shell Amsterdam. Gayral Roland), Bull. Assoc. franç, techniciens. petrole, 1955, № 116, 125—127; 1956, № 116, 139—145 (франц.)

Крупнейший из исследовательских ин-тов Шелла в Амстердаме с численностью работников 1600 человек

имеет 3 основных отдела: нефтяной, изучающий вопросы добычи и переработки нефти; нефтехимический, разрабатывающий процессы получения различных хим. продуктов, а также занимающийся вопросами промышленной реализации разработанных процессов; фундаментальных исследований, который в отличие от предыдущих отделов исследует общенаучные и теоретич. проблемы. В. Щекин

22690. **Люминесцентно-капиллярные свойства фракций нефтей. Шкляр И. В., Каплан З. Г.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 37—50

22691. **Результаты исследования сиазанской нефти. Масумян В. Я., Ашумов Г. Г., Велиев Ш. В.** В сб.: Вопр., исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I, Баку, 1957, 3—5

Нефть месторождения Сиазань (Прикаспий) содержит 0,2 S, 18% акцизных смол, 1,2% парафина и до 50% светлых продуктов: 18,57% бензина и 30,97% керосина (бензин с 4 *мл* этиловой жидкости на 1 *кг* имеет октановое число 86,8). Из сиазанской нефти можно получать дизтопливо «Л» с цетановым числом 45,2, топливо «Т-1» и автобензин, удовлетворяющие технич. нормам. Получение кондиционных автотракторных масел возможно при применении селективной очистки. Е. Покровская

22692. **Структурно-групповой анализ тюленовской нефти. Панков, Радев** (Структурно-групов анализ на тюленовския нефт. Панков Г. Ц., Радев Р. Ил.), Минно дело, 1957, **12, № 2**, 73—79 (болг.)

Произведена разгонка тюленовской (НРБ) нефти под вакуумом на четырнадцать 25°-ных фракций, определены физ.-хим. показатели этих фракций и по ним групповой состав нефти. На основании полученных данных сделаны выводы о способах переработки этой нефти. К. З.

22693. **Природа ванадия, содержащегося в нефти. Бич, Шумейкер** (The nature of vanadium in petroleum. Beach Leland K., Shewmaker James E.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49, № 7**, 1157—1164 (англ.)

Соединения V, содержащиеся в нефти, при каталитич. крекинге сильно повышают коксообразование и интенсифицируют коррозию аппаратуры. С целью изучения кол-ва и характера соединений V последние экстрагировались из нефти и изучались их физ.-хим. свойства. Авторы разделяют соединения V в нефти на 2 класса: соединения V, экстрагируемые (I) и неэкстрагируемые (II) из нефти водн. р-ром пиридина. I имеют структуру мономерных летучих порфиринов с т. кип. 585—650° и мол. в. 543—800. Центральная часть молекулы всех I, содержащая V—N группировку, структурно идентична, что видно из их констант поглощения и постоянства в расположении спектральных пик на кривых длин волны различных фракций. Различные значения летучести и коэф. экстракции отдельных фракций I объясняются различным положением периферийных групп. II, содержащиеся в большом кол-ве в нефти, не экстрагируются водн. р-ром пиридина благодаря большему молекулярному весу или уплотненной молекулярной структуре. По-видимому, II содержат порфирины, боковые цепи которых больше, чем центральная молекула, и по природе являются асфальтовыми или полимерными соединениями. I и II могут различно влиять на отравление катализатора при каталитич. крекинге. Н. Лапидес

22694. **Новые установки нефтеперерабатывающего завода в Пти-Куронн (Приморская Сена, Франция). Антони** (Les nouvelles installations de la raffinerie de pétrole de Petit-Couronne (Seine-Maritime). Antoni A.), Génie civil, 1957, **134, № 17**, 349—358 (франц.)

Приведены описания и схемы установок для переработки нефтей Среднего Востока и Венесуэлы. На установке каталитич. крекинга получают высокооктановый бензин с октановым числом > 96 в этилированном виде. Пропускная способность новых установок в ближайшее время будет доведена до 10—11 тыс. *т/сутки*. Е. Покровская

22695. **Подземное хранение нефти и нефтепродуктов. Слыш** (Podziemne magazynowanie ropy i produktów naftowych. Słysz Tadeusz), Wiadom. naft., 1957, 3, № 6, 12—14 (польск.)

По опыту США и Швеции рассмотрены основные условия сооружения и эксплуатации естественных и искусств. подземных резервуаров (каверн, пещер, горных выработок, вымываемых пещер в соляных пластах и т. п.) для хранения нефтей и нефтепродуктов; даны экономич. показатели, иллюстрирующие преимущества подземных резервуаров перед наземными. К. З.

22696. **Хранение газа в естественных подземных резервуарах. Грингов** (Le stockage du gaz en structures enterrées. Gringov E. S.), Techn. et applic. pétrole; 1957, **12, № 136**, 5147—5149 (франц.)

Сообщается о подземном хранилище газа в районе Парижа, вмещающем 300 млн. $м^3$, и о компрессорной станции, обслуживающей его. Газ нагнетается под давл. 45 *ати* тремя компрессорами с газовыми двигателями мощностью по 400 *квт*; очистка газа осуществляется в фильтрах с активированным углем. К. З.

22697. **Болгарская нефть, ее добыча и обработка. Василев** (Нашият нефт, неговото добиване и преработване. Василев Д.», Тежка пром-ст, 1957, 6, № 5, 30—32 (болг.)

Рассмотрены способы добычи, сепарации и хранения болгарской нефти, отличающейся высокой вязкостью. К. З.

22698. **Перспективы оснащения оборудованием нефтяной промышленности Франции. Лора, Анри** (L'équipement pétrolier de la France dans les perspectives métropolitaines et sahariennes. Lauras P., Henry G.), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1957, № 124, 317—334 (франц.)

Краткий обзор по оснащению аппаратурой и материалами французской нефтяной пром-сти и перспективы в этом направлении для метрополии и Сахары, в которой разведаны большие запасы нефти. Е. П.

22699. **Экономика повышения октанового числа моторных топлив. Керстен, Уоррен** (The economic of octane improvement. Kersten R. C., Warren T. W.), Oil and Gas J., 1956, **54, № 65**, 176, 178, 180, 182, 184—185, 187 (англ.)

Приведены экономич. показатели современных процессов нефтепереработки, имеющих целью повышение октановых чисел бензинов, в том числе реформинга, полимеризации, алкилирования, изомеризации, комбинирования различных процессов, а также добавки тетраэтилсвинца. Н. Кельцев

22700. **Каталитический крекинг высококипящих фракций тюленовской нефти. Каишев** (Каталитично крекиране на висококипящи фракции от тюленовския нефт. Каишев Крум), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 3, 31—32 (болг.)

Проведены лабор. опыты крекинга фракции 350—450° тюленовской нефти на микропористом Al—Si-катализаторе при 450—460° и объемной скорости 0,7. За один проход получено до 34—36% высококачественного крекинг-бензина; газ содержит 19—23% ненасыщ. и 59—62% насыщ. углеводородов. Сделан вывод, что высококипящие фракции тюленовской нефти могут служить сырьем для каталитич. крекинга. К. З.

22701. **Проблема коксообразования при каталитическом крекинге. Часть 1 и 2. Шервуд** (Problèmes résultants de la formation du coke au cours du cracking catalytique. Sherwood Peter W.), Techn. et applic. pétrole, 1957, **12**, № 136, 5139, 5141, 5145; № 137, 5193—5194, 5226 (франц.)

Суммируются результаты опубликованных в 1953—1956 гг. работ по влиянию на степень отложений кокса на катализаторе (К) условий крекинга при одно- и двухступенчатом процессе с неподвижным и псевдоожиженным К: т-ры давления, начальной активности К, состава сырья, отношения К : сырье. Библ. 10 назв.

А. Равикович

22702. **Реформинг как процесс повышения октанового числа моторного бензина. Лагоцинский** (Reformowanie jako proces podnoszenia liczby oktanowej benzyn motorowych. Łahociński Zygmunt), Nafta (Polska), 1957, **13**, № 7-8, 191—197 (польск.)

Даны краткие сведения о современных процессах каталитич. и некаталитич. реформинга бензинов.

К. З.

22703. **Каталитический реформинг. Космин, Одор** (Reformarea catalitică. Cosmin M., Odor C.), Petrol şi gaze, 1957, **8**, № 8, 405—414 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Изложены основы процесса каталитич. реформинга, приведены характеристики сырья и получаемых продуктов, а также основные р-ции процесса.

И. Руденская

22704. **Применение алкилирования в производстве углеводородов. Женни** (L'alcoylation dans la production industrielle de structures hydrocarbonées. Jenny R.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12**, № 5, 576—598 (франц.; рез. англ., исп.)

Изложены принципы алкилирования и описаны основные процессы и схемы при произ-ве этилбензола (I), кумола (II), додецилбензола (III) и высокооктановых алкилатов из изобутана и олефинов C_2—C_4. При произ-ве I из C_6H_6 (IV) и C_2H_4 чаще применяют жидкофазное алкилирование с $AlCl_3$ (V), чем парофазное с P_2O_5-SiO_2. II из IV и CH_3CH-CH_2 получают почти исключительно парофазным процессом с P_2O_5-SiO_2; имеется только одна установка, где используется для этого жидкофазное алкилирование с H_2SO_4 (VI). Алкилирование IV тетрамером пропилена при получении III чаще осуществляется в присутствии VI и HF, чем V. Для получения высокооктановых алкилатов применяют алкилирование с VI, HF, V и термич. алкилирование; наиболее распространены процессы с VI и HF. Библ. 23 назв.

А. Равикович

22705. **Гидрогенолиз нефтяного сырья. Шулц, Линден** (Hydrogenolysis of petroleum oils. Shultz Eugene V. Jr., Linden H. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 5, 895—899 (англ.)

Нефтяное сырье подвергалось газификации в реакторе периодич. действия при т-рах 650—730°, давл. 140—310 *ати* и соотношении H_2 к сырью 0,7—2,25 *м³/л*. Подробно разбирается зависимость глубины превращения от времени пребывания в зоне р-ции и т-ры, соотношения H_2 к сырью и свойств сырья. Приводятся кривые зависимости выхода газа от продолжительности пребывания в зоне р-ции, а также данные анализов различного сырья, условия опытов и полученные результаты. См. РЖХим, 1957, 64378.

Ю. Коган

22706. **Установка платформинга на нефтеперерабатывающем заводе в Виции (Техас). Даунер** (Winnie processing plant installs platformer. Downer Whit), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 2, C26—C29 (англ.)

Приведены результаты работы установки платформинга, перерабатывающей 28 *т* в сутки лигроина (интервал кипения 93—204°) в высокооктановое моторное топливо. Выход 90% этилированного 97-октанового продукта, 80—83% 100-октанового (октановое число по исследовательскому методу). C_3H_8 и *изо*-C_4H_{10} выпускаются как товарные продукты, *н*-C_4H_{10}, как добавка. Даны примеры контроля за качеством продукции, в том числе за октановым числом по анилиновым точкам, содержанием водорода по уд. весу газа и др.

Н. Кельцев

22707. **Автотермический крекинг газов нефтепереработки и бутана. Ребуль** (Craquage autothermique des gaz de raffinerie et du butane. Reboul J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12**, № 1, 86—120 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны опыты автотермич. крекинга углеводородных газов нефтепереработки и бутана для получения более низкокалорийного потребительского газа (ПГ) путем частичного окисления воздухом. Опыты проводились на трех французских промышленных установках с генераторами разных типов: 1) Gaz de France P_2 (Г1) — вертикальная камера, заполненная контактной массой из активированной Al_2O_3, т-ра ~ 1050°; 2) G. E. I. M. (Г2) — пустотелая вертикальная цилиндрич. камера, т-ра 500—650°; 3) Hasche (Г3) — камера в виде горизонтальной U, заполнена фасонным кирпичом из Al_2O_3, образующим в кладке трубчатые проходы для газов, перерабатываемая смесь воздуха и газа поступает попеременно в одну из горизонтальных ветвей камеры и продукт р-ции выводится из другой, т-ра 700—900°. Приведены схемы генераторов. Изучены рабочие процессы при разном составе сырья и разных отношениях воздух/сырье и качества полученного при этом ПГ, особенно в отношении его транспортирования под давлением. ПГ с наименьшей конденсацией при компрессии получают в Г3, несколько уступает ему ПГ из Г1, значительно хуже ПГ из Г2. ПГ из Г2 и ПГ из Г3 содержат диеновые углеводороды, являющиеся потенциальным источником смол при транспорте. Предложена теоретич. зависимость между т-рой процесса, кол-вом воздуха и составом ПГ.

А. Равикович

22708. **Газификация нефтяного сырья в вертикальных печах. Вурц** (Nuovo procedimento per la produzione di gas d'olio nei forni a camere verticali. Wurz Fritz), Gas, 1956, 6, № 3, 82—83 (итал.)

Доклад по газификации нефтяного сырья, в котором используются ранее опубликованные материалы по этому вопросу.

В. Щекин

22709. **Нефтяные продукты как сырье для производства городского газа в Англии. Дейвис** (Petroleum products as raw materials in the manufacture of town gas in Great Britain. Davis J. E.), Gas World, 1956, 143, № 3750, 1513, 1528 (англ.)

22710. **Производство городского газа из жидких или газообразных топлив. Лотон** (The manufacture of town gas from liquid or gaseous fuels. Lawton E. J.), Gas J., 1957, 291, № 4906, 181—182, 186—187, 190 (англ.)

Обзор промышленных методов произ-ва городского газа с теплотворностью 400—11 600 *ккал/м³* главным образом из нефтяного сырья. Кратко описываются термич. крекинг и каталитич. крекинг с паром, а также неполное окисление углеводородов кислородом.

С. Гудков

22711. **Каталитический крекинг нефтяных остатков. Джонсон, Эберлайн, Дентон** (Catalytic cracking of petroleum residuum. Johnson Paul H., Eberline C. R., Denton R. V.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1255—1258 (англ.)

Проведены исследования каталитич. крекинга (К) нефтяных остатков (мазута — М) с промышленным глинистым (монтмориллонитовым) катализатором в псевдоожиженном состоянии. К проводили при 480°,

давл. 0,7 *ат*, объемных скоростях 0,7—3 *кг* на 1 *кг* катализатора в 1 час и продолжительности процесса от 5 до 25 мин. К М добавлялся пар в кол-ве от 85 до 455 *кг/м³* М. Результаты опытов сравнивались с результатами, полученными при К газойля (Г) в тех же условиях. При К М кол-во отложившегося С растет с увеличением объемной скорости, тогда как при К Г оно неизменно. При одинаковой степени конверсии выход бензина при К М всего на ~ 5% ниже, чем при К Г. Полученный бензин содержит несколько больше S, а его детонационная характеристика немного ниже. Октановые числа (ОЧ) бензинов отличаются на 3—4 пункта. Масла, идущие на повторный К, обладают повышенным содержанием ароматики, но имеют пределы выкипания, близкие к таковым для масел, полученных при К Г. Увеличение подачи пара в установку К с 145 до 735 *кг/м³* М снизило кол-во отложившегося С на 2%. При этом выход бензинов и бутенов увеличился на 1,5 и 0,9%. ОЧ бензина увеличилось на 1 пункт. Присутствующие в М тяжелые металлы ухудшают свойства катализатора. Содержание 0,3% $NiO + V_2O_5$ увеличивает кол-во отложившегося С и снижает выход бензина на ~ 2%. В газах К сильно возрастает кол-во H_2. Неожиданные результаты получены при К смешанного сырья (М + Г). На чистом катализаторе при К смешанного сырья увеличивается выход бензина, падает выход газа, а кол-во отложившегося С остается неизмененным, либо несколько снижается. Смешение М. и Г улучшает избирательность К. Н. Лапидес

22712. Фракционирование натриевых и кальциевых солей нефтяных сульфокислот. Апухтина Н. П., Короткина Д. Ш., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 47—50

Исследован фракционный состав нефтяных контактов (газойлевые и соляровые) из углеводородов бакинского происхождения на основе растворимости натриевых солей нефтяных сульфокислот (НС) в бутиловом спирте и кальциевых — в воде. Показано, что нефтяные контакты состоят в основном из двух групп НС, отличающихся по мол. весу и растворимости их Са-солей. Соляровый контакт отличается от газойлевого большим содержанием высокомолекулярных НС (до 65%); содержание последних в отдельных образцах газойлевого контакта ~40—50%. Приведена методика исследования. А. Нагаткина

22713. Определение и регулирование вязкости тяжелых топлив. Зюсс (Messung und Regelung der Viskosität von Schwerölen für Dieselmaschinen. Kessel und Öfen. Süss R.), GEIG-Ber., 1957, 3, № 2, 81—89 (нем.; рез. англ., франц.)

В связи с значительным использованием на транспорте и в пром-сти тяжелого нефтяного топлива особое внимание уделяется методике определения его качеств. показателей, в частности измерению вязкости. Разработан аппарат для непрерывного контроля вязкости, напр. в нефтепроводах, основанный на измерении времени истечения продукта через капилляр или измерении величины перепада давления в капилляре. Указана возможность регулирования вязкости тяжелых топлив смешением продуктов различной вязкости и т-ры. И. Большов

22714. Кислые гудроны в качестве топлива для нефтеперерабатывающих заводов. Валигурский, Цихий (Smoly porafinacyjne jako opał w przemyśle rafineryjnym. Waligórski Edward, Cichy Karol), Gospod. węglem, 1956, 5, № 9, 193—195 (польск.)

Приведен состав и физ.-хим. характеристика кислых гудронов, скопившихся на одном из нефтеперерабатывающих з-дов ПНР. 3-месячный опыт сжигания гудрона в смеси с углем (зерно 0—10 *мм*) в соотношении 30 : 70 на установке типа Вилькокс — Бабкок показал отсутствие коррозии аппаратуры. Учитывая опыт сжигания свежих кислых гудронов в топках нефтеперегонных установок, сделан вывод о несомненной возможности применения кислых гудронов в качестве топлива. Даны практич. замечания по технике извлечения гудронов из котлована, их измельчению, смешению с углем и сжиганию в топках. К. З.

22715. Современная практика сжигания нефтетоплив. Самбрук (Modern practice in oil firing. Sambrook K. H.), Year Book Heat. and Ventilat. Ind., 1956, London, 1956, 4—25 (англ.)

Рассматриваются характеристики топлива, существенно влияющие на процесс горения и условия эксплуатации, а именно: вязкость, уд. вес, т-ра застывания, т-ра вспышки и содержание S; условия хранения и подогрева топлива; типы и характеристики горелок; отопительное оборудование, предназначенное для отопления зданий. Разбираются достоинства и недостатки различных отопительных систем, работающих на нефтетопливах. Л. Пашковская

22716. Сжигание пылевидного кокса. Парселс (Firing fluid coke. Parcels C. F.), Ind. Power, 1957, 72, № 3, 12—13, 36—38 (англ.)

Описана техника сжигания в топках паровых котлов нефтяного кокса, имеющего форму сферич. частиц размером ~ 35 меш. Кокс транспортируется к котлам по трубам сжатым воздухом и вдувается в топки через распылители, изготовленные из карбида вольфрама, чтобы они могли противостоять абразивному действию кокса. Путем сжигания газа или жидкого топлива в топках поддерживается стабилизирующее пламя. В. Кельцев

22717. Сжигание пылевидного кокса. Керуэн (Fluid coke burns satisfactorily. Curwen Darcy), Electr. World, 1957, 147, № 4, 112—114, 236 (англ.)

Пылевидный кокс, получаемый в качестве побочного продукта нефтепереработки, содержит 90 вес.% углерода, имеет теплотворность ~ 7770 *кал/кг*, небольшое кол-во летучих в-в и малую истираемость; содержание S, зависит от ее кол-ва в исходном сырье. Из всего кол-ва кокса этого типа, получаемого в США, ~23% используется в качестве топлива. По сравнению с углем пылевидный кокс дает некоторое увеличение эффективности паровых котлов, при этом для поддержания горения вместе с коксом должно сжигаться 9—30% дополнительного топлива. Л. Пашковская

22718. Котлы для дожигания СО-содержащих газов. Пеннелс (Co boiler pays off in fuel savings and produces zero CO. Pennels N. E.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A-198, 5 pp., ill.) (англ.)

Дано описание и эскизы паровых котлов — утилизаторов, в топках которых сжигается СО-содержащий газ, получаемый при регенерации катализатора крекинга на нефтезаводах. Газы регенерации (ГР), теплотворностью 130—180 *ккал/м³*, смешиваются с воздухом и поступают в 1-ю топку, где сжигается дополнительное газообразное или жидкое топливо для подогрева ГР до т-ры 790°; полное дожигание СО в CO_2 осуществляется во 2-й топке котла. Сжиганием ГР достигается предотвращение загрязнения атмосферного воздуха и утилизация физ. и хим. тепла ГР. На нефтеперегонном з-де в Хюстоне, где установлены такие котлы, дополнительно используется ~80 млн. *ккал/час* тепла, содержащегося в ГР, в том числе физ. тепла 45 и хим. тепла 35 млн. *ккал/час*. В. Кельцев

22719. Усовершенствование кислотно-щелочной очистки осветительного керосина. Кострин К. В., Нефтяник, 1957, № 9, 13—15

Для снижения расхода олеума и каустич. соды, ликвидации затрат на ремонт и эксплуатацию оборудова-

ния для перемешивания воздухом, уменьшения пожарной опасности, устранения отравления атмосферы вредными газами и улучшения условий труда на Ухтинском нефтеперерабатывающем з-де произведено усовершенствование установки для кислотно-щелочной очистки осветительного керосина. Воздушное перемешивание керосина и олеума в кислотной мешалке заменено циркуляционным перемешиванием с применением инжекторных смесителей. В щел. мешалке перемешивание воздухом также заменено на циркуляционное с введением керосина путем барботажа в р-р каустич. соды. В. Зрелов

22720. **Новый процесс обессеривания сырья для риформинга. Филлипс** (New process for removing reformer feed stock sulfur. Phillips R. J.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 11, 202—204 (англ.)

Эффективное обессеривание сырья для риформинга достигается при весьма совершенном смешении 88%-ной серной к-ты с очищаемым продуктом созданием в смесителях электростатич. поля, что достигается введением в смесители электродов с потенциалом 20—25 000 *в*. В электростатич. поле увеличивается скорость перемещения молекул к-ты в смеси и достигается эффективное контактирование их с молекулами сернистых соединений. Для очистки можно использовать также к-ты — отходы процессов алкилирования или полимеризации. Продолжительность очистки менее 10 мин. Потери к-ты, которую берут с 10%-ным избытком против стехиометрич. соотношения, менее 0,003%. Это кол-во нейтрализуется во 2-й стадии обработки слабой щелочью 5—10° Bé с использованием также электростатич. перемешивания в отдельном щел. смесителе. Очисткой достигают снижения серы от 0,02% до 0,002—0,005%. Расходы на строительство установки, а также эксплуатационные расходы ниже, чем при процессах гидроочистки. В. Зрелов

22721. **Парофазное гидрообессеривание нефтяных фракций. Абботт, Лидхолм, Сарно** (Vapor-phase hydrodesulfurization. Abbott M. D., Liedholm G. E., Sarno D. H.), Petrol. Refiner, 34, № 6, 118—122 (англ.)

22722. **Очистка дизельных топлив путем каталитического гидрирования. Шмелинг** (Raffination von Dieselkraftstoffen durch katalytische Hydrierung. Schmeling Frithjof), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 7, 450—452 (нем.)

Описана промышленная реализация способа гидроочистки дизельных топлив и дана схема технологич. процесса. В. Щекин

22723. **Очистка масла в магнитном фильтре. Кшеминский** (Oczyszczanie olejų w filtrze magnetycznym. Krzeminski J. L.), Przegl. mech., 1957, 16, № 2, 65—66 (польск.)

Описание и эскизы промышленного образца магнитного фильтра, предназначенного для очистки отработанных масел от металлич. (ферромагнитных) примесей. Приводятся результаты испытаний фильтра при скоростях подачи масла до 20 *л/мин*; при скорости 7,5 *л/мин* степень очистки составила 70%. К. З.

22724. **Электроочиститель для кислотной обработки масел.** (Petreco designs electrofines for acid-treating process.—), Petroleo interamer., 1957, 15, № 5, 56—58 (исп., англ.)

Описаны 2 установки производительностью ~ 500 и 2000 $м^3$ в день на з-дах США, где для кислотной обработки масел установлен электроочиститель, представляющий собой цилиндрич. резервуар с конич. дном, емк. 14 $м^3$ и имеющий 2 электрода, которые обеспечивают максим. осаждение кислого гудрона. Установка работает под давл. 2,5 *ат* при 38° для масел с вязкостью 7,5—9,0 *сст* (при 38°) и при 78° для масел с вязкостью >43 *сст* (при 38°). Расход 98%-ной H_2SO_4 ~34—140 *кг/м*^{3}. Преимущества электроочистителя в непрерывности процесса, миним. времени контактирования, малых кол-вах к-ты, отсутствии загрязнения атмосферы и др. Г. Марголина

22725. **Состав и сопротивление на разрыв парафинов. Эдуардс** (Composition and tensile strength of paraffin waxes. Edwards R. T.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2555—2558 (англ.)

Подтверждено, что максимум прочности парафина на разрыв связан с оптимальным содержанием углеводородов, имеющих цепь разветвленного строения. Наиболее эффективны те углеводороды с разветвленной цепью, мол. веса которых значительно превосходят мол. веса углеводородов нормального строения. С. Энгель

22726. **Катионные эмульсии при кислом pH. Теория. Приготовление. Применение. Сентре** (Les émulsions cationiques a pH acide. Théorie. Fabrication. Utilisation. Ceintrey), Construction (France), 1956, 11, № 9, 303—310 (франц.)

Обзор. Применения битумных эмульсий в дорожном строительстве. Библ. 23 назв. А. Кузьмина

22727. **Битумные эмульсии. Успехи в изучении их свойств. Нюссель, Бус** (Bitumen-Emulsionen. Neuere Fortschritte in der Kenntnis ihrer Eigenschaften. Nüssel Hans, Buhs Albert), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 11, 423—427 (нем.)

Способность битума к эмульгированию зависит от содержания в нем высокомолекулярных нафтеновых к-т, характеризующегося числом нейтр-ции (ЧН) битума, выраженным в *мг* КОН/*г*. Битумы с ЧН 1,6—3 дают в щел. среде тонкие дисперсии с величиной частиц 0,6—0,8 μ. Выведено ур-ние ЧН · *r* = const, где *r* — диаметр битумных частиц в эмульсии в *см*. При низких значениях ЧН битумы можно эмульгировать лишь применяя интенсивное механич. диспергирование в смесителях типа Гурреля. Исследовано влияние различных факторов на вязкость битумных эмульсий. Построены кривые вязкости битумных эмульсий в зависимости от конц-ии, а также кривые зависимости поглощения воды битумами в зависимости от времени выдерживания эмульсии при 90°. Предложено бороться с загустеванием битумных эмульсий при хранении добавлением к водн. фазе перед эмульгированием 0,1—0,4% KCl, или 10%-ного р-ра KCl к готовой эмульсии. Библ. 17 назв. А. Кузьмина

22728. **Битумные эмульсии. Табачник** (Emulsii de bitum. Tabacinik I.), Petrol şi gaze, 1957, 8, № 8, 414—419 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описаны методы применения битумных эмульсий за границей и подчеркнута необходимость расширения произ-ва и применения их в РНР. И. Руденская

22729. **Облагораживание битуминозных дорожно-строительных материалов. Скопник, Бойе** (Studien über die Veredelung bituminöser Straßenbaustoffe. Skopnik von, Boie Gerda), Straßen- und Tiefbau, 1956, 10, № 3, 137—140; Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 6, 223—226 (нем.)

Обзор, посвященный применению каучука и тринидадского асфальта для улучшения свойств битуминозных дорожных вяжущих материалов. Библ. 22 назв. А. Кузьмина

22730. **Получение чистого метана из природного газа. Прохазка** (Příprava čistého methanu ze zemního plynu. Procházka Vladimír), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, A8, № 17-26, 35—46 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан метод получения значительных кол-в

CH_4 из природного газа, который в проведенных опытах характеризовался содержанием (в %): CO_2 0,1: C_nH_m 0,2; O_2 0,2; H_2 0,1; N_2 4,2; C_nH_{2n+2} 0,2; CH_4 95,0 и S-соединений 0,029 *г/м³*. Для очистки использованы активированный уголь, металлич. Ca и способ многократной конденсации. При очистке удаляются CO_2, предельные и непредельные углеводороды, водяные пары, O_2 и другие газы. Описаны аналитич. методы, использованные для контроля чистоты получаемого CH_4. А. Шахов

22731. **Влияние состава газа на процесс сажеобразования в диффузионном пламени.** Робинович Е. Я., Тр. Всес. н.-и. ин-т природн. газов, 1957, вып. 1 (9), 74—85

Исследовалось влияние разбавления природного газа (ПГ) азотом и водородом и обогащения его углеводородами (пропан, гексан, бензол) на выход сажи, ее дисперсность и коэф. интенсификации процесса сажеобразования (ИПС) в диффузионном пламени. Опыты проводились на мелитопольском и дашавском газах с цилиндрич. горелкой диам. 3,0 *мм*, при расходе ПГ 1,1 *л/мин*. При разбавлении ПГ азотом выход сажи падает, а ее дисперсность увеличивается более интенсивно, чем при разбавлении водородом; так, при конц-ии в ПГ 20% N_2 уд. поверхность сажи увеличивается ~1,6 раза и составляет 182 *м²/г*, а при 20% H_2 — только 122 *м²/г*; коэф. ИПС с разбавлением растет и достигает максим. величины 169×10^{13} $г^{-1}$ при 20% N_2 и 221×10^{13} $г^{-1}$ при ~ 40% H_2. При обогащении ПГ пропаном, парами гексана и бензола резко возрастает высота свободного пламени, увеличивается высота ограниченного пламени, соответствующая максим. выходу сажи, а также выход сажи; последний составляет при добавлении 1,5% C_3H_8 19,3, 4,5% C_6H_{14} 29,6 и 4,5% C_6H_6 62,3 *г/м³*, против 9,8 *г/м³* для исходного газа. Дисперсность сажи и коэф. ИПС при добавлении к ПГ углеводородов падают, особенно сильно при добавлении C_6H_6. Б. Энглин

22732. **Использование фактора абсорбции для снижения кратности циркуляции поглотительного масла.** Ланз (Absorption factor to keep leanoil rate down. Lanz W. T.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 28, 88—91 (англ.)

Рассматривается упрощенный метод расчета процесса абсорбции, основанный на использовании фактора (коэф.) абсорбции. Применение метода дает возможность оператору установки обеспечить максимум извлечения при экономичных условиях работы и миним. степень извлечения нежелательных компонентов. Приведен вывод расчетного ур-ния, примеры его использования и номограммы. Т. Мухина

22733. **Каталитическое облагораживание продуктов термического разложения бакинского гудрона.** Алиев В. С., Тер-Саркисов Б. Г., Штейншнайдер М. М. В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I, Баку, 1957, 23—27

Обработка дистиллята автобензина, полученного при термоконтактном разложении бакинского гудрона, над алюмосиликатным катализатором в кипящем слое при т-ре 420° позволяет улучшить качество дистиллята (выход бензина 72,6%); полученный бензин содержит 0,042% S против 0,22% в исходном, имеет октановое число 84,5 с 1,5 этиловой жидкости на 1 *кг* и увеличенное содержанием циклонов (22% вместо 2,1). При аналогичной обработке в условиях т-ры 300° дистиллята дизтоплива того же происхождения получают с выходом 85,9% продукт со сниженным содержанием непредельных (ИЧ 17,3 вместо 79) 0,49% S вместо 0,7% и с цетановым числом 42,4 вместо 39,2. Е. Покровская

22734. **Стоимость повышения октанового числа.** Нелсон (Cost of upgrading octane number. Nelson W. L.), Oil and Gas J., 1955, 54, № 18, 129—130 (англ.)

Повышение октанового числа (ОЧ) бензина достигается добавкой ТЭС или включением в схему з-да установок, производящих высокооктановые компоненты (термич. и каталитич. крекинг, полимеризация, каталитич. реформинг, алкилирование). Тот или иной путь повышения ОЧ выбирается в зависимости от уровня ОЧ по з-ду, кол-ва пунктов, на которые надо повысить ОЧ и ряда других факторов. В статье приводятся таблицы и график, иллюстрирующие стоимость повышения ОЧ на один пункт, бензинов с различными ОЧ и стоимость их произ-ва комбинацией различных технологич. процессов. Ю. Коган

22735. **Бензин с октановым числом 104, с установки Рексформинг.**— (Rexforming unit makes 104 octane.—), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 10, 138-140 (англ.)

На з-де в Биг Спринг (Техас) установка Рексформинг, перерабатывая 615 *м³* в сутки техасского прямогонного лигроина и депентанизированного газового бензина, дает бензин с октановым числом 104 (этилированный) и выходом жидких продуктов не менее 79 об.%. Установка запроектирована для получения высокооктанового компонента авиабензина и премиального автобензина или высококачественного компонента для реактивного топлива. Предполагается довести октановое число получаемого рексформата минимум до 98 (исслед. метод, неэтилированный). Приводится схема установки и ее фракционирующей части с соответствующими описаниями, а также данные по качеству сырья и получаемого продукта. Ю. Коган

22736. **Стабилизация бензина параоксидифениламином.** Дудникова С. Т., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 6, 3—4

Приведена технологич. схема стабилизации этилированного бензина параоксидифениламином на спец. установке. Стабилизатор добавляется к бензину в кол-ве 0,0044% в виде р-ра в бензоле или пиробензоле (в 1 *т* пиробензола, содержится 40 *кг* параоксидифениламина). Г. Марголина

22737. **О стабилизации авиационного бензина после начала разложения в нем тетраэтилсвинца.** Козырева Л. С., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 167—171

Показана возможность повышения периода стабильности авиабензина Б 100/130 (при наличии в нем осадка соединений свинца) с 1 до 8—11 час. путем введения 0,003—0,004% параоксидифениламина; при хранении бензина в условиях комнатной т-ры в течение ~ 6 месяцев его период стабильности не снижается. Результаты работы использованы на нефтебазах при стабилизации авиабензинов с низким периодом стабильности. А. Нагаткина

22738. **О стабильности тетраэтилсвинца в бензинах различного углеводородного состава.** Козырева Л. С., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 40—45

Влияние хим. состава бензинов (Б) и сроков хранения этиловой жидкости (ЭЖ) изучались на бакинских Б Б-100/130, Б-95/130 каталитич. крекинга, смесях базового бакинского прямогонного Б с эталонным изооктаном и технич. алкилбензолом, а также на некоторых индивидуальных углеводородах (У). Добавляли ЭЖ Р-9 четырехлетнего и полуторалетнего хранения, Р-9 свежеприготовленную и 1-ТС трехмесячного хранения. Определением периода стабильности показано, что углеводородный состав нестабилизированных Б

оказывает большое влияние на стабильность их против выпадения осадка соединений Pb. Из ароматич. У наименее стабильны ксилол (3 часа), толуол (5 час.), а наиболее стабилен бензол (9 час.). Большой период стабильности имеют изооктан и циклогексан (> 24 час.). Срок хранения ЭЖ практически не оказывает влияния на период стабильности Б и индивидуальных У. И. Руденская

22739. **Из опыта хранения неэтилированного автомобильного бензина. Минин М. М., Дадаян С. Н.** Тр. Центр. н.-и лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 46—49

Исследование изменений физ.-хим. свойств автобензинов в зависимости от условий хранения в различных климатич. зонах с целью выявления возможности удлинения сроков хранения проводили в лабор. условиях и на нефтебазах на обычных бензинах, в большинстве случаев стабилизированных древесносмольным антиокислителем марки «Б». Показано, что за время хранения в течение 13 месяцев в северной зоне и до 12 месяцев в средней зоне кондиции автобензинов не вышли за пределы допустимых норм. А. Н.

22740. **Современные данные по применению жидкого топлива. Креспи** (Données actuelles pour l'emploi des combustibles liquides. Crespi S.), Chaleur et ind., 1955, 36, № 358, 157—176; № 359, 197—211 (франц.)

22741. **Улучшение свойств остаточных топлив для газовых турбин. Бакленд, Сандерс** (Modified residual fuel for gas turbines. Buckland B. O., Sanders D. G.), Trans ASME, 1955, 77, № 8, 1199—1208, discuss. 1208—1209 (англ.)

Na, содержащийся в золе топлива для газовых турбин, вызывает при сжигании топлива быстрое образование отложений, а также коррозию деталей. Для очистки остаточных топлив от большей части (90% и более) Na и от части Ca была использована следующая схема работы. Исходное топливо нагревают, обрабатывают деэмульсатором, тщательно смешивают с промывным р-ром, пропускают через две последовательно расположенных центрифуги, собирают очищ. топливо в резервуары, а осадки в отстойник, откуда верхний слой непрерывно возвращают на первую ступень фугования для полного отделения топлива от воды и твердых в-в. Плотность промывной жидкости должна быть выше плотности топлива на 2—6%. Было найдено, что р-р сульфата магния удовлетворяет требованиям, предъявляемым к промывной жидкости. Для предупреждения коррозии, вызываемой V_2O_5, рекомендуется присадка к топливу солей Mg. При т-рах ниже 900° Mg — лучший ингибитор против коррозии от V_2O_5, нежели Ca; в пределах конц-ий от 0,001 до 0,013% Mg не влияет на скорость выпадения зольных отложений. Испытания обессоленных топлив на турбинах длительностью в 50 и 1500 час. показали, что можно почти полностью избегнуть образования осадков, при остаточном содержании Na и Ca в топливе ниже 0,001%. При сжигании топлив с низким содержанием Na и Ca за период 475 час. к.п.д., турбины падал на 2%, а эффективность регенератора на 5%. Анализы, произведенные при испытаниях, показали, что относительное содержание Na, Ca и Mg в отложениях и в золе топлив близки, содержание V в отложениях ниже (в 2,5 раза), чем в золе. На основе результатов проведенных работ в октябре 1953 г. была предложена спецификация на улучшенное топливо, которое можно получить описанным методом обессоливания. Спецификацией предусмотрен определенный состав золы топлива, а именно: 1) вес. соотношение Na : V не выше 0,3, 2) содержание Na не выше 0,001% и 3) вес. соотношение Mg : V не ниже 3,0 (для топлив с содержанием V, равным или ниже 0,0002%, этот пункт отпадает). В случае необходимости Mg вводят в состав топлива в виде маслорастворимой композиции или в виде водн. р-ра нитрата или сульфата. Необходимо тщательное перемешивание топлива и водн. р-ра для получения тонкой и однородной суспензии, которая должна быть сожжена вскоре после изготовления. З. Векслер

22742. **Развитие методов исследования и ассортимента ракетных топлив. Дешер** (Applield research and product development for rocket propellants. Deschere Allen R.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1333—1336 (англ.)

Прежде чем использовать твердые ракетные топлива (ТРТ) в ракетных установках, производится лабор. исследование качества топлив стандартными лабор. методами, аппаратура для которых приводится на 13 фото. Одной из первых характеристик ТРТ является оценка их взрывоопасности, что осуществляется в лабор. условиях на стандартном приборе, с взрывом от удара. На спец. приборах производится оценка сгорания топлив, измеряется сопротивление на разрыв, ползучесть и др. Оценка воспламеняемости топлив производится на спец. «микродвигателе», позволяющем снять качеств. характеристику воспламенения топлива. В стендовых условиях на стандартном двигателе производится измерение тяги, давления и других характеристик процесса, необходимых для оценки возможности использования ТРТ на реальном двигателе. Окончательным испытаниям ТРТ подвергаются в летных условиях, подтверждающих заключения о надежной работе двигателя на данном ТРТ. В. Зрелов

22743. **Гомогенные твердые ракетные топлива и химическая промышленность. Боннер** (Homogeneous solid propellants and the chemical industry. Bonner Lyman G.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1344 (англ.)

Для обеспечения ракетных двигателей и снарядов, работающих на двухкомпонентном твердом топливе (смесь нитроцеллюлозы и нитроглицерина), хим. пром-сть должна вырабатывать в необходимых кол-вах целлюлозу, глицерин, азотную к-ту, эфир, спирт и ацетон. Для произ-ва 40 тыс. *т* твердых топлив в месяц потребуется не менее 250 тыс. *т* целлюлозы и 50 тыс. *т* глицерина. В. Зрелов

22744. **Производные фтора как жидкие ракетные топлива. Голл** (Fluorine-derived chemicals as liquid propellants. Gall John F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1331—1332 (англ.)

Для резкого повышения мощности жидкостно-ракетных двигателей (ЖРД) значительные возможности имеются при использовании в качестве окислителей фтора и его производных. Топливные композиции: фтор + гидразин; двуфтористый кислород + + *н*-октан; смесь трехфтористого азота и фтора в соотношении 1 : 1 + аммиак дают возможность получить наивысший удельный импульс в пределах 295—315 *кг/кг·сек*. По энергетич. возможностям топлива на основе F_2, F_2O и NF_3 равноценны топливам, окислителем в которых является O_3. Другие фтористые производные: ClF_3, BrF_5 по своим энергетич. возможностям равноценны широко используемой в настоящее время в качестве окислителя красной азотной к-те, содержащей ~ 22% двуокиси азота. Наиболее эффективным из галоидных производных фтора является ClF_3, удельный импульс которого выше чем у азотной к-ты. На основе BrF_5, может быть получено топливо с высоким уд. весом, что важно для конструкции ракет. При применении фтора и его производных в ЖРД возникают большие трудности. Наиболее эффективные производные фтора газообразны и очень ядовиты. Они транспортируются и хранятся в

баллонах под давлением или же в жидком виде при значительном охлаждении. Надежные средства защиты должны быть предусмотрены при испытании жидкого фтора на двигателях вследствие его взрывоопасности. Не меньшую опасность при испытаниях на ЖРД вызывают продукты сгорания топливных смесей фтора с водородсодержащими горючими. Продукты сгорания этих смесей, в частности фтористый водород, чрезвычайно коррозионно агрессивны и ядовиты. Произ-во в США фтора и его производных в пересчете на F_2 в настоящее время составляет 10 тыс. *т* в месяц, что может обеспечить планируемые эксперим. работы. В. Зрелов

22745. **Контроль влажности ракетного топлива.** Томас (Humidity control vital aspect for rocket fuel development. Thomas F. M.), Industr. Lab., 1955, 6, № 5, 34—36 (англ.)

Разработаны новые виды твердого ракетного топлива (ТРТ), горящего ровным пламенем с выделением нетоксичных газов. ТРТ состоит из недорогих доступных ингредиентов, получаемых в промышленном масштабе. В состав ТРТ входит хим. окислитель, смешанный со связующим агентом, который служит в качестве горючего. При горении ТРТ не требует подвода извне O_2. Основной недостаток ТРТ — гигроскопичность некоторых его компонентов. Физ. и баллистич. свойства ТРТ зависят от присутствия влаги в воздухе, в процессе его изготовления. Для кондиционирования влажности воздуха в помещении испытательных камер применяется спец. установка, в которой воздух промывается р-ром хим. агента; влагопоглотительная способность последнего является функцией т-ры и конц-ии. Обезвоженный воздух с т-рой 35,6° и относительной влажностью 17% подается в камеры. З. В.

22746. **Об энергетическом пределе для жидких ракетных топлив.** Торми (Liquid rocket propellants — is there an energy limit? Tormey John F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1339—1343 (англ.)

Оценка энергетич. возможностей жидких ракетных топлив (ЖРТ) по величине уд. импульса, получаемого при их сжигании, показывает существование максим. энергетич. уровня, который примерно на 50% выше величины энергии, которая достигается при сжигании современных ЖРТ. Главными факторами, способствующими получению высокого уд. импульса, являются: высокая т-ра сгорания в камере жидкостно-реактивного двигателя (ЖРД) и низкий мол. вес образующихся продуктов сгорания. Однако величина т-ры в камере сгорания ЖРД в свою очередь зависит от хим. природы реагирующих компонентов и величины мол. диссоциации образующихся продуктов сгорания. При сжигании компонентов, имеющих слабые внутримолекулярные хим. связи, такие как N—H, C—H и F—F, могут быть получены бо́льшие т-ры, чем при сжигании в-в, имеющих прочные связи C—O, C—C, C—N и O—O. По мере увеличения мол. диссоциации продуктов сгорания, кол-во тепловой энергии, образовавшейся при сжигании ЖРТ, будет уменьшаться. Наиболее устойчивыми продуктами сгорания по отношению к мол. диссоциации являются HF, CO и N_2, которые практически не диссоциируют при 4500—5500°; наименее устойчивы CO_2 и H_2O. Сопоставление энергетич. возможностей 12 ЖРТ показало, что наибольшее влияние на величину уд. импульса оказывает мол. вес продуктов сгорания; т-ра сгорания имеет несколько меньшее влияние. Показано, что наивысшими энергетич. возможностями обладают ЖРТ, имеющие мол. вес продуктов сгорания 8,9—9,0, в частности максимально возможный энергетич. предел (уд. импульс 375 *кг/кг сек*) может быть достигнут при сжигании топливной смеси водород + фтор. Это дает возможность ожидать появления новых ЖРД с более высокой мощностью, чем у существующих в настоящее время. В. Зрелов

22747. **Жидкое топливо из угля.** Джонсон (Coal beats oil here. Johnson W. B.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 12, 222—228 (англ.)

Описание нового завода по синтезу горючего из угля в Южной Африке близ Иоганнесбурга. Местный низкосортный уголь, содержащий влаги 6—8% и золы 25—30%, газифицируется парокислородным дутьем под давлением по способу Лурги. Газ подвергается очистке и каталитич. конверсии содержащихся в нем углеводородов в CO и H_2. Синтез углеводородов проводится двумя методами: в псевдоожиженном слое с Fe-катализатором (способ Келлога) и со стационарным катализатором (способ Рурхеми-Лурги). Продукция з-да составляет (в *м³/сутки*): а) от установки системы Келлога — жидких газов 3,8; бензина 580; дизельного топлива 22,5; парафинового масла 7,3; метанола 2,3; этанола 48; метилэтилкетона 3,5; ацетона 2,5; б) от второй установки — бензина 66; керосина 7,3; дизельного топлива 35,6; мазута 14,1; мягкого парафина 3,9; среднего парафина 10,6; твердого парафина 25; в) от установки газификации угля, кроме газа,— сырых фенолов 15,2; гидрированного лигроина 16,7; бензола 14,7; толуола 3,1; тяжелого лигроина 0,8; креозота 16,7. В. Кельцев

22748. **Реакция водяного газа с водой и ее роль в образовании углеводородов.** Пиха, Пиэтиляйнен (Die Wassergasreaktionen im Wasser und ihre Beziehungen zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Piha Päiviö, Pietiläinen Lauri), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 5, 293—297 (нем.)

Теоретически рассмотрены условия р-ций $C_{тв}$ и $H_2O_{жидк}$ с образованием CO и H_2, а также продуктов углеводородного характера. Высказаны соображения об условиях образования нефти в природе. С. Гордон

22749. **Некоторые данные о крекинге генераторной смолы с хлористым цинком.** Файгольд С. И., Валлас К. Р. ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja Füüs.-Matem. Teaduste Seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 3, 245—252 (рез. эст., англ.)

Крекинг обесфеноленной фракции (до 325°) среднего масла генераторной смолы проводился в жидкой фазе в автоклавах с катализатором $ZnCl_2$ — 10% от исходного сырья. В этих условиях крекинг начинается при т-ре 230—250° и интенсивно протекает при 400—425°. При крекинге получено 30,4% бензина, превосходящего по качеству сланцевый бензин сернокислотной очистки, и 29,5% тракторного керосина. В условиях крекинга с $ZnCl_2$ образования воды не наблюдается, происходит перераспределение водорода и идет процесс ароматизации. М. Пасманик

22750. **Экспериментальное исследование процесса сгорания в карбюраторных двигателях.** Арнеодо (Ricerche sperimentali sulla combustione nei motori a carburazione. Arneodo Carlo), Atti e rass. tecn., 1956, 10, № 1, 7—15 (итал.)

Рассматривается пригодность различной аппаратуры для изучения предпламенных процессов явлений детонации, самовспышки и т. п. в карбюраторных двигателях. В. Щекин

22751. **Исследование воспламенения нагретой поверхностью в условиях двигателя.** Воинов А. Н., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1259—1262

На установке одиночного рабочего цикла проводилось исследование по определению т-р нагретой поверхности, требуемых для воспламенения различных топлив при изменении в широких пределах т-р и давлений

сжатия. При низких т-рах сжатия ($T_{сж}$) (550° К) различия в т-рах поджигания ($T_п$) отдельных топлив невелики и колеблются в пределах 1150—1200° К. С повышением $T_{сж}$ различия в $T_п$ резко возрастают, при этом некоторые топлива меняются местами. Зависимости $T_п = f. (T_{сж})$ первоначально прямолинейные, начиная с некоторой $T_{сж}$, различной для каждого топлива, круто загибаются вниз по мере приближения $T_{сж}$ к значениям, достаточным для самовоспламенения данного топлива за счет одного лишь сжатия. Чем ниже ОЧ топлива, тем при более низкой $T_{сж}$ наблюдается увеличение угла наклона для зависимости $T_п = f. (T_{сж})$. Аналогично протекает и зависимость $T_п = F (P_{сж})$. Анализ индикаторных диаграмм свидетельствует о том, что резкое снижение $T_п$ совпадает с началом развития в нагретой сжатием смеси предпламенных р-ций, сопровождающихся повышением P и T смеси (холодно-пламенная стадия окисления). Многощелевая фоторегистрация процесса сгорания показала, что во всех случаях от нагретой поверхности берет начало распространение фронта пламени, тождественное фронту пламени от искры. Воспламенение носит точечный характер.

Б. Энглин

22752. **Особенности сгорания в двигателе топлива, состоящего из смеси компонентов, различающихся по химическому составу. Сороко-Новицкий** В. И., Тр. Кафедры «Автомобили и тракторы» Всес. заочн. машиностроит. ин-т, 1937, вып. 1, 75—88

Теоретическое исследование и метод расчета скорости сгорания топлива (Т), состоящего из химически разных компонентов (К), и применение полученных результатов к смеси газолина и этилового эфира. Расчет подтвердил опытные данные о наличии двух максимумов на кривой скорости сгорания газолино-эфирной смеси в зависимости от коэф. избытка воздуха. Когда К принадлежат к одному типу химич. соединений, кривая имеет, как правило, один максимум, а при химически разных К и в зависимости также от их числа может быть получено два максимума и больше. Неудачный подбор К сложного Т приводит к неустойчивой работе двигателя и перерасходу Т, тогда как соответствующим подбором К можно облегчить работу карбюратора.

А. Равикович

22753. **Влияние гамма-излучения на товарные смазочные материалы. Карролл, Калиш** (Some effects of gamma radiation on commercial lubricants. Carrol J. G., Calish S. R., Jr), Lubricat. Engng, 1957, 13, № 7, 388—392 (англ.)

Исследовано влияние γ-излучения на физ.-хим. и противоизносные свойства 28 образцов разнообразных нефтяных смазочных материалов (СМ). Образец СМ (150 *г*) в банке из белой жести, с герметичной крышкой и предохранительным клапаном, отрегулированным на 0,14 *кг/см²*, помещали внутри стойки с отработанными радиоактивными стержнями, извлеченными из реактора для испытания материалов. Защитный слой воды над стержнями 7 *м*. Доза облучения в течение 1 часа $2 \cdot 10^6$ рентген. Время облучения от 50 до 450 час., а общая доза облучения от 10^8 до $9 \cdot 10^8$ рентген. Т-ра 27°. Облучение в дозах $5 \cdot 10^6$ рентген практически не влияет на свойства СМ. Более интенсивное облучение вызывает повышение вязкости масел (М) при 37,8° на 5—43%, одновременно растет индекс вязкости М. Противоизносные свойства облученных М улучшаются. Все М при облучении темнеют и приобретают резкий запах, характерный для окисленных нефтепродуктов. Однако число нейтр-ции М возрастает незначительно (до 0,5 *мг* КОН). Особенно сильно облучение сказывается на свойствах М с присадками. Некоторые хлорсодержащие присадки разлагаются с выделением HCl, что ухудшает антикоррозионные свойства М. При облучении гидравлич. жидкости вначале наблюдалась деполимеризация содержащейся в ней высокополимерной присадки и соответственно падение вязкости. При дальнейшем облучении вязкость жидкости начинает возрастать за счет полимеризации базового М, входящего в ее состав. Облучение консистентных смазок приводит к увеличению их пенетрации. Иногда смазки полностью разжижаются. Т-ра каплепадения изменяется в пределах от +21 до —47° к ее исходному значению. Облучение ухудшает антиокислительные свойства и работоспособность смазок в подшипниках качения. Интенсивное облучение влияет на структуру смазок; наблюдалось диспергирование волокон мыла в натриевой смазке (доза облучения $7,7 \cdot 10^8$ рентген). Действие облучения на СМ в общем сходно с результатами их окисления в жестких условиях. Найдено, что отдельные сорта СМ могут использоваться в атомной пром-сти при дозах облучения порядка 10^8 рентген.

В. Синицын

22754. **Дизельные смазочные масла, их выбор и применение на основании щелочности масла. Дайсон, Ричардс, Вильямс** (Diesel engine lubricants: their selection and utilization, with particular reference to oil alkalinity. Dyson A., Richards L. J., Williams K. R.), Scient. Lubricat., 1957, 9, № 6, 34—36, 40; Chartered Mech. Engr., 1957, 4, № 4, 200—201 (англ.)

Дизельные масла (М) с присадками для тяжелых условий работы должны обладать щелочностью (Щ), чтобы предотвратить чрезмерный износ и нагарообразование; при работе двигателя Щ снижается вследствие нейтр-ции продуктами сгорания топлива (Т). Результаты испытаний дизелей на Т с разным процентом S (до 2,8) и на М с разной начальной Щ (до 6,4 *мг* КОН на 1 *г*) показаны на графиках, иллюстрирующих зависимость между Щ и чистотой канавок поршней, износом колец, продолжительностью работы с доливом и без долива М, а также между скоростью нейтр-ции Щ и расходом Т. Поршни оставались чистыми, пока Щ не снижалась во время работы ниже определенного минимума, установленного для исследовавшихся М в ~1 *мг* КОН на 1% S в Т. Скорость нейтр-ции пропорциональна кол-ву S, сожженному с Т, и не зависит от начальной Щ. Приводятся ф-ла и график для выбора М со значением начальной Щ в зависимости от процента S в Т и расхода М в процентах к Т. В морских двигателях возможно использование Т с высоким процентом S, при этом нужны М со Щ 40—50 *мг* КОН на 1 *г*.

А. Равикович

22755. **Ухудшение свойств смазочных материалов в двигателях, работающих в тяжелых условиях. Тюма, Такэда** (械建設機用エンジンの潤滑油劣化について. 中馬豊, 竹田策三), 農業土木研究, Ноге добоку кэнкю, J. Agric. Engng Soc. Japan, 1956, 24, № 1, 23—28 (японск.)

Исследовано ухудшение качества смазочных материалов, применяемых в двигателях, работающих в обычных и в тяжелых условиях эксплуатации.

Л. Левин

22756. **Деэмульсационная характеристика масел в динамических условиях. Бреннан, Мойер** (Dynamic demulsibility characteristics of oils. Brennan E. W., Moyer R. G.), Lubricat. Engng, 1957, 13, № 3, 146—150 (англ.)

Для оценки деэмульсационной характеристики масел (М), применяемых в циркуляционных системах, разработан метод, условия которого близки к эксплуатационным. М и вода тесно перемешиваются в смесителе прибора при помощи Т-образной мешалки и смесь закачивается в термостат-отстойник, отстаиваясь

37,5 мин. при т-ре, в зависимости от вязкости масла, 27 или 54°. М сверху отстойника самотеком непрерывно поступает в смеситель; вода подается из отдельной емкости в кол-ве 5% к потоку М. Испытание длится 6 час., после чего определяют центрифугированием содержание воды в разб. лигроином пробе М сверху отстойника и содержание М в спущенном нижнем слое. Ряд М оценивался по новому методу в сравнении с существующими — паровым и Гершеля, в противоположность которым новый метод дает оценку М, отвечающую их эксплуатационному поведению, и позволяет оценивать М с присадками. А. Равикович

22757. Исследование возможностей оценки масел и эмульсий с присадками, применяемых в условиях граничной смазки. Кадмер (Ein Beitrag zur Beurteilung grenzflächenwirksam-«legierter». Oele und Emulsionen. Kadmer E. H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 6, 185—196 (нем.)

Испытания проводились на лабор. машинах трения пяти типов — упрощенной машине Тимкена, машине Виланда-Олмена, 4-шариковом аппарате по двум методам, весах трения Ганноверского исследовательского нефтяного института и шестеренном стенде Нимана. Оценочные показатели, полученные на разных машинах, пересчитывались на 100%-ную шкалу по методу автора, с целью их сопоставления. Испытывались смазочные масла без присадок — минер., синтетич., жиры и жирные к-ты, минер. масла с присадками, содержащими хлор, серу, азот и фосфор и 6 рыночных гипоидных масел. Последние, в основном, дали высокие показатели на всех машинах трения, остальные масла с присадками и без присадок дали в большинстве случаев разноречивые показатели. Условия применения эмульсий для обработки металлов не позволяют производить их оценку на машинах трения. А. Равикович

22758. Применение масел с присадками в автомобильных карбюраторных двигателях. Часть 2. Присадки. Часть 3. Автомобильный двигатель. Часть 4. Износ, отложения в двигателе, расход масла. Часть 5. Трансмиссионные масла. Наттол («Miles per quart». Part 2. Additives, part 3. The petrol engine, part 4. Wear, engine sludge, oil consumation, part 5. Transmission and chassis lubricants Nuttall J.), Scient. Lubricat, 1956, **8**, № 1, 19—20; № 2, 16—18, 20—24; № 4, 19—23; № 5, 17—22 (англ.)

2. Рассмотрены назначение и функции присадок к автомобильным моторным и трансмиссионным маслам: ингибиторов окисления, ингибиторов коррозии, диспергирующих (моющих) присадок, депрессоров, вязкостных присадок, ингибиторов ржавления, присадок, повышающих смазывающую способность масла, противопенных и других.

3. Обсуждены условия работы масла в карбюраторных автодвигателях на высокотемпературном и низкотемпературном режимах, а также возникающие при этом неполадки: коррозия подшипников, образование углеродистых отложений в масляных фильтрах, картере, а также на поршнях, клапанах и свечах.

4. В общем виде рассмотрено влияние качества топлива на возникновение детонации, преждевременное воспламенение рабочей смеси и кристаллообразование, вызывающее закупорку жиклеров карбюратора. Перечислены способы предотвращения различных видов износа деталей двигателя (коррозионного, абразивного и др.) путем добавления спец. присадок к маслам. Изложен механизм осадкообразования в двигателях. Показано влияние вязкости масла, его испаряемости и индекса вязкости, а также содержания присадок в масле на расход последнего в двигателях. Приведены соображения о рациональных сроках смены масла в двигателе.

5. Приведена принятая в США классификация автомобильных масел. Дана характеристика условий работы автомобильных трансмиссионных масел. Изложены способы очистки автомобильных двигателей от углеродистых отложений. Показан эффект, получаемый от применения масел с присадками в автомобильных двигателях. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 38759. А. Виннер

22759. Корреляция результатов испытаний моторных смазочных масел на стенде и в эксплуатации. Валент (Corelarea rezultatelor încercărilor de uleiuri lubrifiante pentru motoare la banc şi în exploatare. Valent Robert), Petrol şi gaze, 1957, **8**, № 5, 265—268 (рум.; рез. русск., нем.)

Описаны систематич. исследования смазочных масел для двигателей внутреннего сгорания, проведенные Исследовательским нефтяным ин-том РНР; приведены результаты испытаний масел с присадками в лабор. условиях на моторных стэндах, а также в эксплуатации. Г. Марголина

22760. Негорючие смазочные материалы для паровых турбин. Кноп (Brandfeste Dampfturbinen-Schmiermittel. Erste Überlegungen und Erkenntnisse aus der Praxis der USA. Knoop E.), Erdöl und Kohle, 1956, **9**, № 9, 613—616 (нем.)

Обсуждается опыт применения негорючих смазочных материалов (синтетич. масла, силиконы, водн. жидкости, содержащие различные присадки) для паровых турбин в США. В. Щекин

22761. Природа и свойства некоторых консистентных смазок с неорганическими загустителями. Питерсон, Аччинелли, Бонди (Nature and performance of some inorganic base greases. Peterson W. H., Accinelli J. B., Bondi A.), Lubricat. Engng, 1956, **12**, № 2, 95—101 (англ.)

Описываются приготовление, свойства и методы испытаний консистентных смазок, загущенных неорганич. гелями. В. Щекин

22762. Предел прочности (предельное напряжение на сдвиг) как характеристика эксплуатационных свойств консистентных смазок. Эванс, Хаттон, Маттьюс (Yield stress as a factor in the performance of greases. Evans D., Hutton J. F., Matthews J. B.), Lubricat. Engng, 1957, **13**, № 6, 341—346 (англ.)

О качестве консистентных смазок (КС) более определенно можно судить по измерению их пределов прочности (τ_0) и вязкостных свойств. τ_0 КС авторы определяют как напряжение сдвига, характеризующее скачкообразный переход от ньютоновского течения с весьма высокой вязкостью ($\sim 10^{11}$ *пуаз*) к аномально-вязкому потоку с вязкостями на несколько порядков ниже. Для оценки τ_0 КС предлагается использовать конич. пластометр. КС после 60-кратного перемешивания в мешалке от пенетрометра помещают в углубления (диам. 6 *см*, глубина 1,5 *см*) термостатируемого диска. К поверхности КС подводится алюминиевый конус с углом 90° и высотой 15 *мм*. Конусу дают возможность свободно погружаться в КС под действием собственного веса (с добавочным грузом) в течение 5 мин. Затем микрометром измеряют глубину погружения конуса. Изменяя вес дополнительного груза, добиваются того, чтобы глубина погружения лежала в пределах 7,5—8,5 *мм*. τ_0 подсчитывают по ф-ле $\tau_0 = P/\alpha$, где $P = (L - \pi d^3 \varrho/3)\pi d^2$ [$г/см^2$], L — нагрузка на конус, d — его диаметр, ϱ — плотность смазки (0,95 $г/см^3$), α — коэф., зависящий от угла конуса и наличия скольжения смазки вдоль его стенок. Авторы предлагают использовать для характеристики смазок не τ_0, а величину Р — коэф. сопротивления погружению конуса. Приведенные данные показывают, что величина Р характеризует сопротивление КС к сбросу из роликовых подшипников качения при скорости

вращения 2000 об/мин. и повышенной т-ре. Найдена зависимость между Р и подтеканием КС к всасывающему патрубку насоса для перекачки КС. Увеличение Р приводит к уменьшению сброса КС и к ухудшению ее подтекания к насосу. В. Синицын

22763. **Смазка современных машин.** **Болц** (Lubricating modern machines. Boltz C. L.), Edgar Allen News, 1957, 36, № 421, 154—155 (англ.)

Описывается применение MoS_2 для смазки машин разнообразного назначения. М. П.

22764. **Двусернистый молибден в качестве смазочного материала.** **Шпенглер, Деммель** (Molybdändisulfid — ein neuartiges festes Schmiermittel. Spengler G., Demmel M.), Umschau, 1956, 56, № 11, 327—329 (нем.)

Приводятся данные о кристаллич. структуре MoS_2, его важнейших физ.-хим. свойствах, а также сообщается о возможностях его применения как смазочного материала в различных областях современной техники. А. Некрасов

22765. **Двусернистый молибден в качестве смазочного материала.** **Банктё** (L'évolution de la lubrication. Bencteux Michel), Mach.-outil franç., 1956, 21, № 114, 101, 103, 105, 107 (франц.)

Исследовалось трение между шаровой поверхностью ползуна из сплава Ag-Cu-MoS_2 и стальным диском при скоростях скольжения до 2400 *м/мин* и нагрузках по Герцу до 16 200 *кГ/см²*. Сплав ползуна содержал 5 вес.% Cu, переменные кол-ва MoS_2, остальное Ag. Оптимальной конц-ией MoS_2 оказалась 10%-ная, при меньших конц-иях значительно возрастают коэф. трения (КТ) и износ, при больших конц-иях КТ уменьшается, но износ возрастает. При конц-иях MoS_2 менее 5% КТ уменьшается с увеличением скорости скольжения, для конц-ий 5% и выше КТ практически не зависит от скорости и составляет 0,22—0,17 для конц-ии MoS_2 5—35%. Исследование поверхностей трения при сплаве с 15% MoS_2 показало, что смазывание происходит за счет переноса частиц MoS_2 на трущиеся поверхности диска и ползуна. А. Равикович

22766. **Потенциометрический метод определения сульфида карбонила в нефтяных газах.** **Брасс, Уайлд, Питерс** (Potentiometric method for determination of carbonyl sulfide in petroleum gases. Bruss Douglas B., Wyld Garrard E. A., Peters Edward D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 807—809 (англ.)

Из нефтяных газов COS поглощается спирт. р-ром моноэтаноламина и определяется потенциометрич. титрованием р-ром $AgNO_3$. Пробу газа пропускают через 2 скруббера (С). В 1 С, содержащем 20 *мл* 30%-ного спирт. р-ра NaOH, поглощается H_2S и меркаптаны, 2 С, в котором поглощается COS, содержит 20 *мл* 5%-ного спирт. р-ра моноэтаноламина. Пробы газа отбирают в таком кол-ве, чтобы расход 0,01 н. р-ра $AgNO_3$ при последующем титровании составил 2—10 *мл* (как правило, 8—12 *л*). Газ пропускается со скоростью 150—180 *мл/мин*. Р-р из С2 разбавляют до 125 *мл* кислотным разбавителем (2,7 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, растворяют в 20 *мл* не содержащей O_2 воды, добавляют 975 *мл* безводн. C_2H_5OH и 4,6 *мл* лед. CH_3COOH и пропускают 10—15 мин. N_2) и потенциометрически титруют со стеклянным и Ag_2S-электродами ~0,01 н. р-ром $AgNO_3$. Потенциал в конечной точке соответствует ~ +50 *мв*. Содержание COS (*мл/м³*) вычисляют по ф-ле $x = AN\ 30\,000/V$, где A — кол-во р-ра $AgNO_3$, V — объем пробы, приведенной к нормальным условиям, N-нормальность р-ра $AgNO_3$. На титрование 1 *М* COS расходуется 2 моля $AgNO_3$. Определяемый минимум COS составляет 2 *мг/м³*. Т. Леви

22767. **Анодное полярографическое определение алифатических сульфидов в нефти.** **Друшель, Миллер** (Anodic polarographic estimation of aliphatic sulfides in petroleum. Drushel Harry V., Miller James F.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1456—1461 (англ.)

Для определения алифатич. сульфидов (I) в нефти предложен метод анодной полярографии (II) со стационарным Pt-электродом и электродом сравнения Ag-AgCl. Р-рителем — электролитом служит р-р $C_6H_5NO_2$ в CH_3OH (с HCl) в соотношении 3,5 : 1,5. Описывается калибровка электродов и эксперим. методика. Для II брались фракции нефти, подвергнутые молекулярной перегонке. При II точность определения I в образцах нефти 2—3%, а при комплексном йодном методе 5%. Максимумы тока для чистых I воспроизводимы в пределах 1%. II дает возможность определять циклич. и нециклич. I, а также алкиларилсульфиды. А. Некрасов

22768. **Определение бензола в углеводородах крекинга.** **Кромптон, Рид** (The determination of benzene in cracked hydrocarbons. Crompton T. R., Reid V. W.), Analyst, 1955, 80, № 953, 605—607 (англ.)

22769. **Об определении смол в этилированном бензине.** **Меликзаде М. М., Яснопольский В. Д., Баскова А. А.** В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки процессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. 1, Баку, 1957, 81—82

При определении фактич. смол в этилированных и неэтилированных бензинах было установлено повышение кол-ва смол в случае присутствия тетраэтилсвинца на 0,8—2,0 *мг*/100 *мл*, что указывает на необходимость удаления антидетонатора перед определением. Это удаление осуществляется двукратным встряхиванием этилированного бензина с равным объемом р-ра $(NH_4)_2S$, с последующим отделением PbS фильтрованием, после чего содержание фактич. смол при определении оказывается равным таковому в исходном бензине. Е. Покровская

22770. **Письмо редактору.** **Терентьева Е. М., Розенберг Л. М.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 9, 1144

Предложена новая цветная качеств. р-ция для определения примеси изопарафинов (ИП) к парафинам нормального строения (НП), основанная на частичном хлорировании ИП при нормальной т-ре водн. р-ром $FeCl_3$, причем Fe^{3+} восстанавливается в Fe^{2+}, которое обнаруживается р-цией с ферроцианидом К. Образующаяся при этой р-ции турнбулева синь дает зеленовато-синее кольцо на границе раздела углеводород — водн. р-р. Р-ция позволяет обнаружить в смеси парафинов примесь 1—2% ИП. Хлорирование ИП протекает на 0,5% и поэтому р-ция не может быть применена для разработки колич. метода определения ИП. И. Руденская

22771. **О присутствии воды в жидких топливах и маслах.** **Лоти** (Sur la présence de l'eau dans les combustibles liquides et les huiles. Lautie Raymond), Forces aeriennes franç., 1956, 2, № 118, 545—550 (франц.)

Для расчета конц-ии воды (С *г*/100 *г* р-рителя), содержащейся в растворенном виде в керосинах, предлагается пользоваться ф-лой $\lg C = a - B/T$ (a и B константы, T — т-ра в °К), выведенной при допущении независимости растворимости воды в углеводородах от т-ры. Для керосинов с брутто-ф-лой C_xH_{2x}, т. кип. ⩽ 290° и мол. в. 160—190, средняя растворимость воды выражается ур-нием $\lg C \cdot 10^3 = 7{,}560 - 2010/T$, применимым в интервале —10° до +60° с точностью ±5%. В. Щекин

22772. **Метод оценки высокотемпературных свойств консистентных смазок.** **Дреэр** (Predicting high temperature performance of lubricating greases. Dre-

her J. L.), NLGI Spokesman, 1957, 21, № 2, 13—15 (англ.)

По вновь предлагаемому методу для оценки высокотемпературных свойств смазок последние наносят на металлич. пластинку, толщина слоя смазки 0,8 *мм*, ширина 22 *мм*, длина 63 *мм*. Пластинку помещают в термостат при 120, 150 или 175° (предпочтительно 150°), через определенные промежутки времени извлекают ее из термостата и отмечают изменение внешнего вида смазки (затвердение, расплавление, отделение масла и др.). По скорости и степени изменения внешнего вида смазок можно сравнительно судить о высокотемпературных свойствах смазок сходных типов. Метод использовался для подбора дисперсионных сред, оценки эффективности антиокислительных присадок и разработки рациональной технологии произ-ва высокотемпературных смазок. Отмечается удовлетворительная сходимость результатов, получаемых по предлагаемому методу с результатами испытаний смазок в реальных механизмах. В. Синицын

22773. **Метод оценки склонности консистентных смазок к изменению пенетрации при хранении.** Эккерт (A method for the prediction of hardness changes of greases in storage. Eckert G. W.), NLGI Spokesman, 1957, 21, № 5, 17—22 (англ.)

Для оценки склонности консистентных смазок (КС) к уплотнению или размягчению в условиях хранения испытывали два метода. Первый метод, основанный на выдерживании КС при повышенной т-ре (80°) в термостате, оказался неэффективным, вследствие большой длительности испытания (месяцы). Второй рекомендуемый метод предусматривает использование бомбы, обычно применяемой для определения химич. стабильности КС. Два сосуда емк. по 57 *г* каждый, наполненные КС, устанавливают в бомбу, КС выдерживают при т-ре 65° и давл. 7,7 *кг/см²* в течение 2, 4, 6 и 8 дней. После окончания заданного срока хранения непосредственно в сосудах определяют микропенетрацию смазки при 25°. Показана удовлетворительная сходимость между изменением консистенции смазок в условиях реального хранения (1—2 года) и результатами оценки по предлагаемому методу. Авторы считают, что 1 час испытания смазки в бомбе соответствует 2, 4 месяца хранения в эксплуатационных условиях. В. Синицын

22774. **Метод оценки реологических свойств асфальто-битумов.** Ортега (Un nuevo metodo de deducir el caracter reologico de los betunes asfalticos. Ortega Juan J.), Rev. obras públicas, 1956, 104, № 7, 378—390 (исп.)

Описывается метод и аппаратура (торзионный вискозиметр) для определения реологич. характеристик битумов: вязкости, пластичности, отклонений от свойств ньютоновской жидкости и т. д. В. Щекин

22775 К. **Технические нормы на нефтепродукты (Справочная книга).** Изд. 16-е, испр. и доп. Ред. Пучков Н. Г. М., Гостоптехиздат, 1957, 451, стр., илл., 17 р. 80 к.

22776 П. **Способ разрушения нефтяных эмульсий типа вода в масле.** Керкпатрик (Method of breaking water-in-oil emulsions. Kirkpatrick Willard H.) [Visco Products Co.]. Пат. США 2754271, 10.07.56

Для разрушения нефтяных эмульсий (НЭ) их обрабатывают продуктом конденсации (ПК) двухатомного спирта, имеющего ⩽ 6 атомов С и группы ОН у разных атомов С, напр., диэтиленгликоля (I), с окисью 1,2-пропилена (II) или со смесью окиси этилена (III) и II, при отношении III : II в смеси ⩽ 3. ПК должен иметь мол. в.> 1200, или мол. вес за счет II ⩾1000, а за счет смеси ⩾ 1200. Вместо указанных ПК могут применяться и другие полиоксиалкиленовые диолы с одной ациклич. цепью, в которую входят II и III при отношении III : II ⩽ 3, и имеющие мол. в. ⩾ 1500, или мол. вес за счет II ⩾ 1000. В описании приводятся результаты испытания разных ПК: на 100 *мл* НЭ, содержавшей 50% H_2O, добавляли 0,06 *мл* 5%-ного р-ра ПК, смесь взбалтывали на холоду и при 60° и отстаивали. Наиболее эффективными деэмульгаторами оказались следующие технич. сорта ПК «Ucon»: 40-HDG-1026, 40-HDG-1703, 40-HDG-2412, 25-HDG-2157, 75-H-6000 и 75-H-90 000, где приняты обозначения: цифры впереди букв — содержание III в смеси, H — конденсация проведена со смесью II и III, DG — исходный спирт I, цифры после букв — мол. вес. Пример приготовления ПК: в течение ~ 2,5 часа при давл. 2—2,5 *ат* и 109—121° в реактор к 20 ч. I и 1 ч. измельченного NaOH добавляли при перемешивании разные кол-ва (в зависимости от желаемого мол. веса ПК) смеси, имевшей отношение III к II, равное 1 : 3. После добавления смеси II и III продолжали перемешивание и нагрев 1,5 часа. Полученные ПК представляли смешивающиеся с H_2O жидкости и имели мол. веса 1500—3300 и вязкости 18—73 *сст* при 99°. А. Равикович

22777 П. **Метод и аппаратура для процессов конверсии углеводородов с движущимся контактным материалом.** Бергстром, Сорф (Method and apparatus for conducting moving contact material hydrocarbon conversion processes. Bergstrom Eric V., Sorf Edward R.) [Secony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2723224, 8.11.55

В процессе конверсии углеводородов гранулированный контактный материал (КМ) в плотном слое циклически проходит через вертикальную удлиненную камеру, включающую зоны конверсии и реактивации, где контактируется с соответствующими газовыми потоками. Учитывая, что при быстром нагреве свежего КМ, содержащего влагу, интенсивное разрушение зерен происходит при 480—540°, предложено вначале смешивать свежий КМ с горячим циркулирующим КМ, имеющим т-ру 370—700°, в таком соотношении, чтобы т-ра слоя после смешения была 150—260°, и при этой т-ре отдувать влагу горячим сухим газом; отдувка продолжается ⩾ 1 мин., причем т-ра газа должна быть такой, чтобы не изменять т-ру КМ после смешения потоков. Только после отдувки влаги производится подмешивание этого потока КМ к основному кол-ву циркулирующего КМ. Описана аппаратура. Н. Кельцев

22778 П. **Реформинг лигроина с платиновыми и палладиевыми катализаторами.** Риблетт, Бертон, Лефрансуа (Naphtha reforming reactions catalyzed by platinum and palladium catalysts. Riblett Earl W., Burton William P., Lefrancois Philip Andrew) [M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2743215, 24.04.56

Катализатор (К) готовят смешением летучего соединения (CI) Hg, Zn или Cd, в том числе и самих металлов, и соединения Pt или Pd (CII), разлагающегося при прокаливании носителя, преимущественно диспергированного в воде геля Al_2O_3 (ДГ), и прокаливании полученной смеси при 204—816° (316—649°) (но ниже т-ры деактивации К) в течение времени, достаточного для разложения CII и испарения CI, напр. 2—6 час. При изготовлении К можно сначала приготовить смесь водн. р-ра Hg-ацетата и ДГ, имеющую pH 3—8 (4—6) и вес. отношение Hg : Al_2O_3 0,0001—0,1, а затем эту смесь смешать с CII (взвесью Pt-сульфида) из расчета 0,01—5 вес.% Pt или Pd в К, или можно смесь водн. р-ра Hg-ацетата и взвеси Pt-сульфида смешать с ДГ. Добавка CI повышает активность К. Реформинг лигроина (Л) в присутствии К можно вести в условиях: 0,5—20 молей H_2 на 1 моль Л,

316—566°, 3,5—70 *ати*, объемная скорость 0,05—10 *л* на 1 *л* К в 1 час. П р и м е р. Р-р 5682 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в 18 *л* H_2O был осажден 4400 *мл* 28%-ного водн. р-ра NH_3, осадок отфильтровывался и суспендировался в 16 *л* 0,28%-ного р-ра NH_3 7 раз, эта операция была повторена в 8-й и 9-й раз с 0,14%-ным р-ром NH_3, в 10-й раз с 0,07%-ным р-ром NH_3 и в 11-й раз с H_2O. Промытая Al_2O_3, имевшая pH 10, суспендирована в 3 *л* H_2O, суспензия содержала 13,1% или 1135 *г* Al_2O_3; добавлено 63,9 *мл* лед. CH_3COOH в смеси с равным объемом H_2O, произошло диспергирование геля Al_2O_3 при снижении pH до 4,5. Половина полученного ДГ смешана с р-ром 18 *г* Hg-ацетата в 100 *мл* H_2O и 3 *мл* лед. CH_3COOH и суспензией Pt-сульфида, полученной путем насыщения H_2S в течение 30 мин. 400 *мл* водн. р-ра 8 *г* $H_2PtCl_6 6H_2O$. Смесь высушена 65 час. при 116°, измельчена, прокалена 3 часа при 538°, таблетирована в шарики диам. 5 *мм* и вновь прокалена 3 часа при 538°. Гидроформинг Л производился на лабор. установке стационарным слоем К, изготовленного, как вышеуказано, либо с К, изготовленным так же, но без Cl. Условия гидроформинга: 468—479°, 35 *ати*, объемная скорость 2—3 *кг* на 1 *кг* К в 1 час, H_2 866—939 $м^3$ на 1 $м^3$ Л в 1 час. Л: т. кип. 110—220°, процент ароматич. 9, ОЧ 29,9. Бензин гидроформинга с К, изготовленным с и без Cl: об.% выхода 93 и 89, ОЧ 69,6 и 80,3 (моторн. метод) процент ароматич. 37 и 49.

А. Равикович

22779 П. **Гидроформинг. Х е м м и н г е р** (Hydroforming. H e m m i n g e r C h a r l e s E.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2746909, 22.05.56

Непрерывный процесс гидроформинга лигроина (Л), в котором Л контактируется в зоне гидроформинга (ЗГ) с катализатором (К) в псевдоожиженном слое в присутствии H_2-содержащего газа, сухого и не содержащего S-соединения, при 10,5—23 (3,5—35) *ат*. Отработанный К из ЗГ поступает в зону регенерации, где выжигается при помощи O_2-содержащего газа, выводится из ЗГ, обрабатывается для удаления S- и O_2-содержащих в-в H_2-содержащим газом, сухим и не содержащим S-соединений, поступает в зону отпаривания (ЗО), расположенную в верхней части ЗГ, где обрабатывается парами продукта гидроформинга, выходящими из ЗГ, для удаления еще оставшихся S- и O_2-содержащих в-в и возвращается в ЗГ. Выведенный из ЗГ К до поступления в ЗР может быть продут N_2-содержащим газом для удаления летучих соединений. Регенерированный К из ЗО перед поступлением в ЗГ может быть обработан Cl-содержащим в-вом. П р и м е р. Л (т. кип. 93—191°, ОЧ 35, процент S 0,03) контактировался в ЗГ при 510° и 14 *ат* с К, содержащим 0,5% Pt на Al_2O_3 с частицами ~65 μ, в присутствии 712 $нм^3$ газа (90% H_2) на 1 $м^3$ Л. В ЗГ вводились (вес. ч.) 0,05 регенерированного К на 1 Л. Бензин гидроформинга: т. кип. 47—216°, выход 84 вес.%, процент S 0,0001, ОЧ 95 (иссл. метод). Активность регенерированного К повышается.

А. Равикович

22780 П. **Получение пека из кислого гудрона. К у н и э** (石油廢酸スラッヂよりピッチの製造法. 國枝榮). Японск. пат. 7594, 18.11.54

1 *т* кислого гудрона при 120° смешивают с 30 *кг* антрацена; отделяющуюся H_2SO_4 отбирают снизу. Нагревая смесь до 140°, продувают воздух и получают 70—75% пека (т. пл. 80°) с зольностью 0,4%, содержащего следы H_2SO_4, 85,5% летучих в-в и 14,1% C. Полученный продукт используют как сырье для произ-ва брикетов.

Э. Тукачинская

22781 П. **Способ обессеривания нефтяных углеводородов. Л а н г е р м е р ш** (Procédé d'adoucissement des hydrocarbures de pétrole. L a n g e r m e e r s c h A. van) [Esso Standard (Soc. An. Française]. Франц. пат. 1117570, 24.05.56

Способ отличается тем, что к щел. или спирт. р-рам, применяемым для удаления меркаптанов из нефтяных продуктов, добавляют 1—30% (предпочтительно 2—10%) мыла ненасыщ. жирной к-ты с 10—24 атомами C, имеющей одну или несколько двойных связей.

Г. Марголина

22782 П. **Двуступенчатая очистка бензина термического крекинга от активных сернистых соединений. Г о р д о н, М а л л а т т** (Two stage thermal naphtha sweetening process. G o r d o n M o s e s, M a l l a t t R u s s e l l C.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2754251, 10.07.56

Бензин (Б) термич. крекинга, содержащий значительно более 5 *мг* меркаптановой S на 100 *мл* Б, т. е. имеющий меркаптанное число (МЧ) > 5, контактируют в 1-й зоне (З1) с водн. р-ром NaOH в присутствии катализатора окисления (КО) меркаптанов полиоксибензольного типа, как гидрохинон или галловая к-та, в кол-ве 0,29—0,57 *кг* на 1000 $м^3$ Б на МЧ исходного Б и в присутствии O_2, причем условия контактирования и кол-во O_2 выбираются такими, чтобы Б после З1 имел МЧ ~5. Во 2-й зоне (З2) контактируют Б после З1 с водн. р-ром крезилата Na, содержащим 5—20 об.% нефтяных крезолов ≥ 2 об.% алкилфенолов) и 15—25 вес.% NaOH при 27—82° (49—71°) в присутствии 100—250% теоретич. кол-ва O_2 и 2,9—5,1 (4,0—4,6) *кг* свободной S на 1000 $м^3$ Б на одно МЧ поступающего в З2 Б. После очистки в З2 Б выдерживает испытание на коррозию. Сырой Б с МЧ 30—50 до поступления в З1 рекомендуется промыть водн. р-ром NaOH для удаления H_2S, благодаря чему МЧ снижается до 20—30. Приводимое описание опытов показывает, что полная очистка Б с КО только в З1 приводит к ухудшению его цвета и повышенному расходу КО, тогда как очистка Б только в З2 дает продукт с пониженным октановым числом. Предлагаемый способ неполной очистки Б в З1 и конечной очистки в З2 лишен указанных недостатков.

А. Равикович

22783 П. **Регенерация фурфурола при выделении циклических углеводородов путем экстрактивной дистилляции. Л и р и, У э л ш, М е й з е л** (Recovery of furfural in extractive distillation purification of cyclic hydrocarbons. L e a r y R o b e r t F., W e l c h L e s t e r M., M a i s e l D a n i e l S.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2742411, 17.04.56

Применение фурфурола (I) в качестве экстрагента при выделении циклич. углеводородов C_6—C_7 путем экстрактивной дистилляции затрудняется значительными потерями I, образующего азеотропную смесь с алифатич. углеводородами C_7—C_8. Предлагается способ, при котором исключается образование азеотропной смеси, а также метод регенерации I, обеспечивающий получение очищ. безводн. I, пригодного для повторного использования. При отделении циклич. углеводородов C_6—C_7 от алифатич. углеводородов, кипящих в пределах 80—125°, в колонну экстрактивной дистилляции подается экстрагент — безвод. I, причем ввод I расположен выше ввода сырья. Для уменьшения содержания I в головном продукте, выше ввода I, на верх колонны подается небольшое регулируемое кол-во воды, которая полностью уходит из колонны с парами головного продукта. После конденсации головного продукта от углеводородов путем отстоя отделяется водн. слой, содержащий небольшое кол-во I. При дистилляции из водн. слоя получается конц. I (95%) с небольшим содержанием воды (5%), которая подается в верхнюю часть стриппинг-колонны для разгонки экстракта на циклич. углеводороды и воду (головной продукт) и безводн. I (остаток), возвращающийся в колонну экстрактивной дистилляции. При отделении ароматич. углеводородов от других

углеводородов, кипящих в пределах 80—125°, во избежание накопления полимеров в циркулирующем I, часть I после отгонки ароматич. углеводородов поступает в дополнительную колонну, где острым паром I отгоняется от полимеров. Полученный водн. I направляется в стриппинг для отгонки ароматич. углеводородов. Кол-во воды, подаваемой в колонну экстрактивной дистилляции, составляет 10—20 вес.% от углеводородов головного продукта. Т-ра в колонне от точки ввода сырья до куба изменяется от 125 до 152°. Пример. Рафинат, отделенный от толуола в колонне экстрактивной дистилляции с 50 тарелками, содержал 6,4 вес. % I. Вследствие образования азеотропной смеси при отгоне рафината от I в колонне с 30 тарелками, при флегмовом числе 20 головной продукт (углеводороды) содержал 1,8—8,7% I. При подаче 15% воды в колонну разгонки рафината, содержание I в головном продукте снизилось до 0,1—1,8% соответственно, при том же флегмовом числе. С. Розеноер

22784 П. Удаление парафиновой мути из смазочных масел. Шипман (Removal of wax haze from lubricating oils. Shipman Frank H., Jr) [Cit-Con Oil Corp.]. Пат. США 2754250, 10.07.56

Депарафинизацию масла производят отфильтровыванием парафина (П) из охлажд. смеси масла и р-рителя (Р) с последующим отгоном Р из фильтрата (Ф). Усовершенствование, предназначенное для освобождения депарафинированного масла от парафиновой мути, заключается во вторичной фильтрации холодного Ф (до отгона Р) на 2-м фильтре (2Ф) через устройство, позволяющее отфильтровывать частицы П с диам. $>8\ \mu$ и удалять лепешку П при помощи Р. Через 2Ф фильтруют Ф до перепада давлений $\leqslant 21$ *ат*, после чего останавливают подачу Ф на 2Ф и удаляют лепешку П, пропуская Р, нагретый до т-ры выше т-ры плавления П, напр. до 82—93°, через 2Ф, в направлении потока Ф. Для поддержания жидкого состояния горячий Р может находиться под давлением. Р, содержащий П, удаляемый с 2Ф, направляют в емкость Р, откуда Р расходуется на депарафинизацию. Перед новой фильтрацией 2Ф охлаждают до —18°, для чего пропускают через него охлажд. Р и затем холодный Ф, который после 2Ф направляют в ту же емкость Р. А. Равикович

22785 П. Метод обесцвечивания масел. Майерс (Method of decolorizing oil. Myers Harold C.), [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2748064, 29.05.56

Цвет масла улучшают доочисткой адсорбентом (А) с зернами <100 меш, полученными из Al-Si-геля. К смеси масла с р-рителем (Р) типа кетона, способным отмывать из А окрашивающие масло в-ва, подмешивают А. Смесь масла, Р и А вводят в отпарную колонну, где отпаривается большая часть Р, в то время как А удаляют из масла окрашивающие в-ва. Масло вместе с А выводят из отпарной колонны, промывают горячей водой и отстаивают от воды и А. Отсюда отработанный А подают на регенерацию, которая проводится растворением адсорбированных в-в в р-рителе, получаемом из головного погона отпарной колонны. Регенерированный А возвращается на исходную ступень смешения с маслом. Р отделяют от окрашивающих в-в и возвращают в систему. Приведена схема. Ю. Коган

22786 П. Битумный продукт и его получение. Илман (Asphalt product and preparation thereof. Illman John C.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2755223, 17.07.56

Для модификации свойств нефтяного остатка, содержащего $\geqslant 1$ вес.% химически связанного азота и характеризующегося средним диаметром частиц 0,5—200 μ, содержанием $\geqslant 30$ вес. % мальтенов и 50 вес.% асфальтенов, напр. порошкообразного пека, получаемого при перегонке в вакууме или продукта, выделенного при деасфальтировании пропаном (с глубиной проникания иглы 0—1,5 *мм* при 25°), его контактируют с газом (воздухом), содержащим 1—10 (в некоторых случаях 0,5—100) вес. % галоидоводорода (напр. HCl), при 15—50° (20—40°) в течение от 0,5 мин. до 2 час. (1—60 мин. и 1—15 мин.). Полученный продукт диспергируют в масле, представляющем собой нефтяную фракцию, кипящую выше керосиновой фракции и содержащую 15—60% ароматич. углеводородов. Получают битум, по свойствам близкий к окисленному битуму, пригодный для дорожных покрытий. М. Пасманик

22787 П. Жидкие антидетонаторы. Хершлер, Айриш (Antiknock fluids. Hirschler Daniel A., Jr, Irish Glenn) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2728648, 27.12.55

Патентуется композиция детонационностойкого бензина, содержащего алкилсвинец (тетраэтилсвинец (I)) и растворимое в бензине органич. соединение лития, не содержащее связей Li—C и характеризующееся тем, что связь между атомами Li и C осуществляется посредством атомов N, O или S и соединение содержит только атомы Li, C, H, O, S и N. Может применяться координационное соединение Li, напр., образованное сложным эфиром β-дикетокислоты, а также порфин, фталоцианин или меркаптид Li. Отношение Li : Pb может составлять 0,001 : 1, 10 : 1, 0,5 : 1, 5 : 1. Бензин может содержать 0,13—1,6 *мл* I в 1 *л* и Li-октилацетоацетат (II) так, что отношение Li : Pb лежит в пределах 0,5 : 1 — 5 : 1. Пример: к кол-ву этиловой жидкости, эквивалентному 3 *мл* I, добавляется 0,95 *г* II, содержащего 3,14 вес.% Li. Образующаяся жидкость содержит (вес.%): I 58,9, бромистого этилена 17,1, хлористого этилена 18, II, 19,5, инертные в-ва 1,8. При прибавлении этой смеси в кол-ве 2,2 *г/л* углеводородного топлива в нем содержится 0,8 *мл* I в 1 *л* и атомное отношение Li : Pb равно 0,103 : 1. Этот состав особенно эффективен для предупреждения самовспышки топлив. В. Щекин

22788 П. Топливные смеси, содержащие выносители свинца. Юст, Бейм (Lead scavenger compositions. Yust Venard E., Bame John L.). Канадск. пат. 515128, 2.08.55

Топливная смесь для двигателей внутреннего сгорания состоит главным образом из стабильного бензина, антидетонатора — тетраалкилсвинца в кол-ве 0,55—1,6 *мл* на 1 *л* бензина и галоидозамещ. углеводородного выносителя (ГУВ) для указанного антидетонатора, а также агента, предупреждающего загрязнение запальных свечей. Таким агентом является соединение фосфора (СФ), напр., алкилфенилфосфат или алкилфенилфосфит. Общее число атомов C в алкилах всех таких алкилфенильных радикалов $\leqslant 6$, а общая конц-ия ГУВ и СФ 0,4—2,0 от теоретич. (на антидетонатор). Конц-ия СФ 0,05—0,6 от теоретич. Теоретич. соотношение ГУВ и СФ от 3 : 2 до 15 : 1. Антидетонатором может служить тетраэтилсвинец, а СФ — крезилфосфат. М. Павловская

22789 П. Антидетонационные смеси. Калингарт, Уинтрингем (Antiknock mixture. Calingaert George, Wintringham John S.) [Ethyl Corp.]. Канадск. пат. 510147, 15.02.55

Композиция, состоящая из свинцового антидетонатора и выносителя, основной компонент которого ароматич. углеводород ряда бензола с 5—8 атомами C, имеющий 2—3 атома Cl, присоединенных непосредственно к бензольному кольцу, с упругостью паров $\sim 0,2$—6 *мм* рт. ст. при 50°. В качестве выносителя может применяться трихлорбензол, трихлортолуол или смесь бром- и хлорпроизводных углеводородов. И. Р.

22790 П. Новые промышленные продукты, используемые в качестве горючего для реактивных двигателей, топливных компонентов или антидетонаторов. Прюне (Produits industriels nouveaux utilisables comme carburants pour appareils à réaction et comme carburants d'addition ou produits indétonants. Prunet Jean). Франц. пат. 1119681, 22.06.56

Предлагаются композиции, состоящие из органич. жидкостей или легкоплавких либо растворимых в органич. р-рителях соединений металлов с большой теплотой сгорания, как напр. Al, Mg, щел. металлы (алкоголяты этих металлов, напр., изопропилат Al). В указанных композициях нельзя применять металлорганич. соединения, в которых металлы находятся в сильно окисленном состоянии. Г. Марголина

22791 П. Ракетное топливо, состоящее из нитропарафинового геля. Мейснер (Propellant composition comprising nitroparaffin gel. Maisner Herman) [Aerojet-General Corp.]. Пат. США 2712989, 12.07.55

Ракетное топливо, состоящее из 10—50% нитроцеллюлозы, 50—90% нитрометана и до 3% ацетилацетоната Cr. М. Фишбейн

22792 П. Смазочное масло. Райан, Хейс (Schmieröl. Ryan Julian Gilbert, Hayes George Lowis) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 947417, 16.08.56

Для улучшения свойств минер. или синтетич. смазочных масел рекомендуется добавка смеси двух присадок различного характера, каждую из которых вводят в кол-ве от 0,01 до 10 вес.% на композицию. Первая присадка — фенол или тиофенол, замещ. в орто- или пара-положении к OH- или SH-группе органич. радикалами, причем по крайней мере один из *о*-заместителей — алкильный остаток. Вторая присадка — соединение терпенового ряда, в состав которого введен P, или одновременно P и S или же P и Se и которое может применяться в виде продукта взаимодействия с органич. азотистыми основаниями. Приведены составы рекомендуемых композиций и результаты моторных испытаний для некоторых из них. Н. Кельцев

22793 П. Осерненные углеводороды, содержащие фосфор. Джонс, Хилл, Муди (Phospho-sulfurized hydrocarbons. Jones Robert H., Hill Max W., Moody Leonard E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2734863, 14.02.56

Предлагается способ получения моющей присадки из неолефиновых (парафиновых, ароматич., циклоалифатич.) углеводородов из нефтяных фракций (брайтстока сольвентной очистки), обработкой их сульфидом фосфора, напр. P_2S_5 при т-ре 90—316° в неокисляющей атмосфере и дальнейшем взаимодействии полученного продукта с гуанидином или его производным (карбонатом гуанидина) или же с реакционноспособным олефиновым углеводородом, напр. диизобутиленом. После обработки P_2S_5 или в процессе получения, или же готовая присадка обрабатывается металлом (Fe или Cu) при т-ре 150—260° в течение 0,5—10 час., давая стабильный, без запаха и коррозионноустойчивый продукт, содержащий в сумме ⩾1% P и S, добавляемый к смазочному маслу в кол-ве 0,001—20 вес.% или же применяемый в виде концентрата, содержащего 20% присадки, растворенной в смазочном масле. Пример: 67,5 *кг* брайстока фенольной очистки из Мидконтинентской нефти загружались в стеклянный реактор и нагревались при 120—135° при перемешивании и продувке N_2. Затем добавлялось 6,8 *кг* P_2S_5, смесь нагревалась до 204° в течение 3,5 час. и выдерживалась при этой т-ре еще 8 час. Полученный продукт содержал 1,91% P, 3,98% S и имел число нейтр-ции 24; 200 *г* этого продукта размешивались в стеклянном реакторе с 20 *г* порошкообразного Fe при непрерывном пропускании через смесь тока N_2 при т-ре 220° в течение 3 час., после чего продукт отфильтровывался. 150 *г* этого продукта обрабатывались 15 *г* карбоната гуанидина растворенного в 30 *г* воды; смесь постепенно нагревалась до 160°, выдерживалась при этой т-ре 1 час и затем фильтровалась. Полученный продукт при пробе на бронзовую пластинку дал потери веса 1,27 *мг/г*, против 1,80 *мг/г* у необработанного продукта. В. Щекин

22794 П. Комплексные соли сульфокислот и их композиции с минеральными маслами. Отто, Вильямс (High metal content complex salts of sulfonic acids and mineral oil compositions thereof. Otto Ferdinand P., Williams Robert H.) [Socony Mobil Oil Co. Inc]. Пат. США 2739124, 20.03.56

Растворимую в углеводородах соль сульфокислоты (СК) получают контактированием р-ра СК в р-ре углеводорода с комбинацией реагентов, обеспечивающей наличие в реакционной смеси ⩾1,4—1,7 *экв* гидроокиси, ∼ 0,3 *экв* хлорида и ∼ 0,3 *экв* карбоксилата алифатич. к-ты с 1—20 атомами C в цепи такого металла, как Ca, Mg, Ba, считая эквивалент на СК, с последующим обезвоживанием смеси и фильтрованием. Приготовление нефтяной СК: к минер. маслу в течение 2 час. при т-ре 38—49° и продувании воздуха приливают 103—104%-ную H_2SO_4 в кол-ве 30% от веса масла. Продукт разбавляют водой (6% от веса масла) при т-ре 46—71°. Выделившееся кислое масло (КМ) отстаивается 18 час., после чего продувается воздухом при 71° для удаления SO_2 и снова отстаивается 50 час. при 71°. Выход КМ составляет 97 вес.% от загрузки масла. Из полученной СК приготовлена комплексная соль кальцийхлоридацетатсульфоната: 400 *г* КМ (число нейтр-ции 24,1), 3,2 *г* лед. уксусной к-ты (0,3 *экв*, считая на КМ), 3,8 *г* 77%-ного $CaCl_2$ (0,3 *экв*), 11,1 *г* извести, содержащей 96% $Ca(OH)_2$, 100 *мл* H_2O и 20 *г* облегчающей фильтрование присадки из диатомовой земли. Операцию ведут при 75°, затем нагревают 1,5 часа при 100° для удаления избытка воды и фильтруют в горячем состоянии через воронку Бюхнера. Получают 375 *г* продукта с содержанием в %: Ca 1,25; S 1,27; Cl 0,16; кинематич. вязкость при 98,5—21,14°. Присадка улучшает свойства смазочных масел и обладает свойствами детергента. Г. Марголина

22795 П. Гелеобразующие вещества для органических жидкостей. Флойд (Organic solvent gels. Floyd Don E.) [General Mills, Inc.]. Канадск. пат. 511579, 5.04.55

Загущающие в-ва для углеводородных жидкостей, содержащих ⩾6 атомов C (напр., минер. масла) и добавляемых в кол-ве ∼ 1,5% представляют полиамиды, содержащие диацильную группу с ф-лой —CO(R)CHCO— (R — алифатич. углеводородный компонент, содержащий от 6 до 16 атомов) и полиаминогруппу с ф-лой —HN—X—NH—, где X — двувалентный органич. радикал ⩾3 атома C, разделяющий аминогруппы и состоящий из целой углеродной цепи или прерванной азотом. В частности патентуется полиамидный гелеобразующий агент, имеющий длину ячейки по меньшей мере 8 и содержащий диацилгруппу с ф-лой $—COCH(C_{16}H_{33})CO—$ и диаминогруппу $—HNCH_2CH_2CH_2NH—$. М. Липец

22796 П. Стабильные жидкости с суспендированными магнитными частицами. Бонди (Magnetic fluids. Bondi Arnold A.) [Schell Development Co.]. Пат. США 2751352, 19.06.56

Стабильная жидкость представляет собой смесь 60—90% железных частиц размером 5—30 μ (7—10 μ), 10—40% жидких углеводородов (минер. масло) и 0,01—5% алкиленгликоля (этилен- или пропиленгли-

коля) в качестве суспендирующего агента. Жидкость может состоять из частиц железа размером 7—10 μ и керосина, взятых в соотношении 6 : 1, и 0,1% этиленгликоля (на всю смесь). Г. Марголина

22797 П. **Синтетические смазочные материалы. Фисли, Гарвуд, Саханен, Сигер** (Synthetic lubricants. Feasley Charles F., Garwood William E., Sachanen Alexander N., Seger Francis M.) [Socony Mobil Oil Co. Inc.]. Пат. США 2743281, 24.04.56

Масло с относительно высоким уд. весом, высоким индексом вязкости и низкой т-рой застывания выделяют из продукта, получаемого конденсацией при 80—140° в течение 5—10 час. 1 моля *н*-α-моноолефина с 8—18 атомами С, 0,01—0,5 молей перекиси третичного бутила или перекиси бензоила (I) и 1—6 молей диоксана (II). Пример. 420 *г н*-децена-1, 264 *г* II и 72 *г* I нагревались $9^1/_4$ час. при 87°. Из продукта р-ции были отогнаны низкомолекулярные соединения и остаток — масло промыт щелочью. Масло: выход 153, вязкость 7,95 *сст* при 99°, индекс вязкости 108, т. заст. < —34°, бромное число 13,1, уд. вес. 0,9042, кислотное число 1,5; Н 12,67%, С 81,88%. А. Равикович

См. также: Происхождение нефти 20948, 21000, 21002, 21003. Св-ва нефтепродуктов 21945. Хранение нефтетоплив 21944, 21959. Ракетное топливо 21926. Анализ природных газов 21225. Синтез углеводородов 22293, 22294, 22315. Сжигание жидких топлив 21797

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

22798. **Строение и свойства креневой древесины хвойных. Оллинмаа** (Havupuiden lylypuun rakenteesta ja ominaisuuksista. Ollinmaa P. J.), Paperi ja Puu, 1955, 37, № 11, 544—549 (финск.; рез. англ.)

Изучены анатомич. особенности, хим. состав, физ. свойства креневой древесины (КД) хвойных и причины ее образования. Прочность КД не выше, чем нормальной, содержание в ней целлюлозы понижено, лигнина — повышено. Содержание КД в древесных стволах может достигать десятков процентов и хим. и технологич. свойства КД заслуживают изучения. Н. Рудакова

22799. **Использование данных о составе коры при проектировании топок. Андерсон** (Application of bark data to furnace designs. Anderson J. D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, 56, № 13, 111—112 (англ.)

Кора содержит 72—79% летучих в-в (в пересчете на сухой вес), 17—24% связанного С и 2—4% золы. Теплота сгорания коры хвойных пород 4744 *ккал/кг*. Основные компоненты С 52,5%, Н 6% и О 38,5%. Состав золы: соединения Si, Al, Fe_2O_3 и CaO (~ 70—80%). Из них CaO 43—68%. Т-ра спекания золы ~ 1482—1571°. М. Белецкая

22800. **Удельная теплоемкость и теплота смачивания древесины. Хирмон, Берчам** (Specific heat and heat of wetting of wood. Hearmon R. F. S., Burcham J. N.), Nature, 1955, 176, № 4490, 978; Chemistry and Industry, 1956, 31, 807—808 (англ.)

Определяли уд. теплоемкость (C_0) и теплоту сорбции буковых опилок при различной т-ре и содержании влаги. Для сухой древесины при т-рах 30, 40, 50, 60° C_0 = 0,31; 0,32; 0,33; 0,34 соответственно. Ошибка при определении C_0 составляла ~ 0,005, тогда как ур-ние Kelsey и Clarke допускало ошибки ~ 10%. Из хорошего согласования опытных данных с результатами Kelsey и Clarke, полученными для различных образцов древесины, делается заключение, что значение C_0 не будет сильно колебаться для различных образцов древесины, содержащей влагу. М. Чочиева

22801. **Устойчивость метоксильных групп в древесине и лигнине. Вацек, Лимончев, Ос** (Stability of methoxyl groups in wood and lignin. Wacek A. v., Limontschew W., Aas Chr.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 1, 1389—1390 (англ.)

Исследована устойчивость метоксилов (М) ванилиновой к-ты (I), 3-метилглюкозы (II), древесины сосны, бука, препарата лигнина Фрейденберга и природного лигнина Браунса и др. при гидролизе 5%-ным р-ром NaOH при 23° (Г-1) и 20%-ным NaOH при 100° (Г-2). В обоих случаях гидролиза М в виде ароматич. простых эфиров в I и других к-тах оказались устойчивыми; половина М, присутствующих в виде простых алифатич. эфиров в II, отщепляется при Г-1 и колич. при Г-2; 2-, 3- и 4-метоксибензойные к-ты не отщепляют М при обработке 20%-ным р-ром NaOH при 20°. Кислотный гидролиз дает аналогичные результаты. При Г-1 древесина сосны и бука отщепляет всего 2—3% М, при Г-2 несколько больше — 5—6%. Лигнины Фрейденберга и Браунса отщепляют ~ 3% общего кол-ва М при Г-1 и ~8% Г-2. Исследована также прочность М различных препаратов лигнина, обработанных по Класону и КОН и экстрагированных водн. ацетоном, водн. CH_3OH и абс. CH_3OH; приведено кол-во М в экстрактах и остатках после экстрагирования. Ю. Вендельштейн

22802. **Энергетические расчеты в лесохимической промышленности. Визенак** (Energiekennzahlen in der chemischen Holzindustrie. Wiesenack G.), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, 13, № 3, 95—101 (нем.)

22803. **Некоторые сведения о производстве древесного угля. Скофилд** (Other chapters on charcoal-making. Schofield M.), Edgar Allen News, 1956, 36, № 416, 35—37 (англ.)

Описаны существующие процессы и печи для сухой перегонки древесины (Д). Отмечено, что последние конструкции ретортных печей в США снабжены изоляцией. Процесс сухой перегонки поддерживается за счет экзотермич. р-ции сгорания Д. В Швейцарии для поддержания т-ры в ретортных печах осуществлена циркуляция дымовых или инертных газов. С. Гордон

22804. **Изучение взаимодействия хлористого сульфурила с моноциклическими терпенами. Яворовская В. Ф.**, Научн. тр. Львовск. лесотехн. ин-та, 1957, 3, 130—139

Показано, что направление р-ции при взаимодействии SO_2Cl_2 и терпингидрата меняется в зависимости от условий (в среде разбавителя или без него). В присутствии разбавителя резко увеличивается выход дихлорпроизводных и не образуется моногалоидпроизводного. Получены три дихлорпроизводных $C_{10}H_{18}Cl_2$ с различным положением двойной связи. Высказано предположение о вероятном механизме р-ции. А. Хованская

22805. **О технологии получения и облагораживания канифоли. Хунтенбург** (Zur Technologie der Gewinnung und Veredlung von Harz. Huntenburg Wilhelm), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 2, 73—75 (нем.)

Обзор. Описаны состав смолы елей, получение смол методом подсочки и экстракционные способы получения смол. Приведены способы переработки древесных смол в различные продукты. Библ. 40 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 56040. Г. Стельмах

22806. **Абиетиновая кислота. Тёйбер** (Die Abietinsäure. Teuber Wolfgang), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 11, 358—362 (нем.)

Обзор (способы выделения из смоляного и таллового масла, а также из битуминозного угля, области использования, методы анализа и материалы, применяемые при изготовлении аппаратуры для получения абиетиновой к-ты). Библ. 43 назв. Н. Р.

22807. **О составе смоляных кислот таллового масла.** **Комшилов Н. Ф., Летонмяки М. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1570—1572

Показано, что до вакуумной разгонки смоляные к-ты таллового масла в основном состоят из низкоплавкой абиетиновой к-ты (I), т. пл. 174°, $[\alpha]D^{20}$ —105,93° (в спирте) и декстропимаровой к-ты, а после перегонки при остаточном давл. 3 *мм* рт. ст. в основном из высокоплавкой I. т. пл. 186—188°, $[\alpha]D^{20}$ +15,45° (в спирте), декстропимаровой к-ты, т. пл. 210—211°, $[\alpha]D^{20}$ +72,45; низкоплавкой I и вероятно неоабиетиновой к-ты. Сделан вывод, что высокоплавкая I не может быть отнесена к дигидроабиетиновым к-там. А. Хованская

22808. **Изучение канифоли из таллового масла. I.** **Кайянне, Хонканен** (Studies on tall oil rosin. I. Kajanne Paavo, Honkanen Erkki), Paperi ja puu, 1957, 39, № 4a, 171—177 (англ.)

Предложен метод расчета для одновременного спектрофотометрич. определения смесей абиетиновой и дегидроабиетиновой к-т. Приведен анализ одного образца кристаллич. канифоли из продажного финского таллового масла. Фракция смоляных к-т, свободная от жирных к-т и неомыляемых в-в, содержала (в %): абиетиновой к-ты 42, неоабиетиновой 1, дегидроабиетиновой 27, дигидроабиетиновой 5, декстропимаровых к-т 19 и тетрагидроабиетиновых 8. В. Высотская

22809. **Применение уловителя бензиновых паров на канифольно-экстракционных предприятиях.** **Гломб, Вёнцковский** (Zastosowanie łapaczy par benzynowych w zakładach ekstrakcji karpiny. Głąb August, Wiąckowski Jacek), Przem. drzewny, 1955, 6, № 8, 36 (польск.)

22810. **Использование коры. Часть II. Изучение реакции Стайсни для определения многоатомных фенолов в экстрактах коры хвойных.** **Виссинг** (The utilization of bark. II. Investigation of the Stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives. Wissing Arne), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 20, 745—750 (англ.)

Указанный метод дает сравнимые результаты лишь для близких конц-ий таннинов и в узких пределах pH. Н. Р.

22811. **Технический контроль продуктов экстракции живицы пневого осмола.** **Сивек** (Kontrola techniczna produkcji w fabrykach ekstrakcji żywicy z karpiny. Siwek Kazimierz), Przem. drzewny, 1956, 7, № 8, 14—17; № 9, 25—27; № 10, 20—23 (польск.)

Отмечается необходимость правильного ведения технич. контроля как продуктов, так и технологич. процесса. Пневый осмол в зависимости от влажности делится на 3 группы: I-я влажность < 20%; II-я влажность 20—25%; III-я влажность > 25%. Содержание смолистых в I-ой 10—15%, цвет апельсинный, во II-й 16—25% цвет красный, в III-й —> 25% коричневого цвета. Самым характерным показателем технологич. процесса экстрагирования является конц-ия живицы в бензине и в р-ре, поступающем из головного экстрактора в сборник мисцеллы. Режимы технологич. процесса экстракции для различных сортов щепы пневого осмола должны быть разработаны. Е. Гурвич

22812. **О некоторых ошибках в определении влажности пневого осмола.** **Чарнковский, Вёнцковский, Бабицкий** (O niektórych błędach określania wilgotności karpiny. Czarnkowski Augustyn, Wiąckowski Jacek, Babicki Ryszard), Przem. drzewny, 1956, 7, № 10, 30 (польск.)

Влажность осмола определяют сушкой в термостате при 105° в течение 3—4 час. или перегонкой с ксилолом. Колебания в результате определения по первому способу 1—2%. По разнице в результатах определения влажности методом сушки и методом перегонки для одного и того же осмола находят содержание скипидара в осмоле. Е. Гурвич

22813. **Определение смоляных кислот в смеси с жирными кислотами.** **Линдер, Пешсон** (Determination of rosin acids in mixtures with fatty acids. Linder A., Persson V.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1957, 34, № 1, 24—27 (англ.)

Усовершенствование метода, описанного ранее (Svensk Pappenstidning, 1949, 52, 331—337), основано на разнице в скорости этерификации жирных к-т (ЖК) и смоляных к-т (СК). Для достижения полноты этерификации ЖК воду удаляют с помощью азеотропной перегонки с бензолом, а для замедления этерификации СК добавляют катализатор. Рекомендована в качестве катализатора H_2SO_4 и применение колонки для увеличения содержания бензола в паровой фазе. Приведен эскиз аппарата и методика определения. Метод особенно пригоден для анализа продуктов из таллового масла. Продолжительность р-ции этерификации 20 мин., а всего анализа 45 мин. В. Высотская

22814. **Таблица для определения кубатуры деревянных столбов при пропитке.** **Андерсен, Кнудсен, Винтер** (En kubiktabel for impraegneringsmaster. Andersen K. F., Knudsen M. V., Winther C. M.), Dansk skovfor. tidsskr., 1956, 41, № 1, 1—15 (датск.; рез. англ.)

Усовершенствованные таблицы для определения кубатуры столбов для электропередач, для длины столбов 6,7—18,2 *м*, при верхнем диаметре 12—23 *см* составлены в 2 вариантах: с 2 и 3 десятичными знаками. В основу таблиц положено известное ур-ние ($V = \alpha \cdot T\beta \cdot L\gamma$), в котором α, β и γ представляют собой константы, вычисленные на основании статистич. обработки экспериментального материала. М. Нагорский

22815. **Новый способ консервирования древесины на длительный срок путем ее химического изменения:** **Смит, Боттомс, Эйбрамс, Миллер** (A new method for long term preservation of wood by chemical modification. Smith F. G., Walton, Bottoms Robert R., Abrams Edward, Miller Sigmund M.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 9, 340—345 (англ.)

В древесине (Д), обработанной разб. водн. р-ром муравьинокислой Cu, при нагревании образуется комплекс «Cu — целлюлоза», устойчивый к выщелачиванию пресной и морской водой, а также аммиаком и предохраняющий Д от гниения и разрушения древоточцами. Доски из Д сосны, дуба, вяза предварительно выдерживали 30 мин. при 711—737 *мм* рт. ст., пропитывали р-ром формиата меди (максим. содержание Cu — 0,8% от абсолютно сухого веса древесины) 1,5 часа при 12,5 *ат* и после удаления пропиточного р-ра пропаривали 3—6 час. при 108—125°. Консервирование медными солями не влияет на электроизоляционные свойства Д и ее способность к окраске. Щепа из консервированной Д пригодна для получения целлюлозы сульфатным и сульфитным способом. Бумага, изготовленная из такой целлюлозы, не поражается плесенью. Н. Рудакова

22816. **Возможности контроля химической защитной обработки древесины в строительной практике.** **Кёртинг** (Kontrollmöglichkeiten chemischen Holzschutzes im Bauwesen. Körting A.), Holz-Zbl., 1957, 83, № 59, 757—758 (нем.)

Описаны способы контроля, применяемые при консервировании древесины фтористыми препаратами на стройках (определение конц-ии пропиточных р-ров по уд. весу, глубины пропитки, цирконализариновой р-цией и др.). Н. Рудакова

22817. **Исследование возможности использования радиоактивных отходов атомных электростанций в качестве средств для защиты древесины.** Зандерман, Кастен (Untersuchungen über die Verwertbarkeit radioaktiver Abfallstoffe von Atomkraftwerken als Holzschutzmittel. Sandermann Wilhelm, Casten Reinhard), Holz Roh-und Werkstoff, 1956, 14, № 1, 11—14 (нем.)

В связи с предполагаемым использованием отходов атомных электростанций для защиты древесины исследована возможность применения Sr^{90} для предохранения древесины и бумаги от термитов. Пропитка р-ром нитрата Sr^{90} с радиоактивностью 1 *мкюри* в 1 *мл* предохраняла материалы от повреждения. Тела мертвых термитов были радиоактивны. Несмотря на хорошие защитные свойства Sr^{90} не может быть рекомендован из-за большой опасности радиоактивного излучения для людей и домашних животных. М. Б.

22818. **Исследования проникающей способности масляных и водных средств для борьбы с домовым жучком при наличии буровых ходов в древесине.** Шульце (Untersuchungen über das Eindringvermögen öliger und wäßriger Hausbock-Bekämpfungsmittel beim Vorhandensein von Bohrgängen im Holz. Schulze Bruno), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 6, 210—217 (нем.)

Проведены испытания подъемной и проникающей способности в стеклянных трубочках и на модельных образцах древесины (Д) с искусственно пробуравленными ходами, заполненными измельченной Д, образовавшейся в результате деятельности жучка. Водн. средства (напр., смесь солей фтористоводородной к-ты) обладают такой же проникающей способностью, как и масляные средства. Однако масляные средства распространяются по буровым ходам, а водн. средства распространяются также и в глубь Д по сторонам бурового хода. В. Высотская

22819. **Статистические сведения большой электростанции о состоянии деревянных мачт линий электропередач, пропитанных маслами и солевыми антисептиками.** Варрельман (Feststellungen an öl- und salzimprägnierten Holzmasten nach der Statistik eines großen Elektrizitätsversorgungsunternehmens. Warrelmann E.), Elektrizitätswirtschaft, 1956, 55, № 23, 869—873, Diskuss., 873—874 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Наблюдениями над более 400 тыс. деревянных мачт линий электропередач установлено, что при пропитке солями в 88% случаях разрушаются наружные слои древесины, главным образом на уровне почвы, при обработке маслянистыми антисептиками в 76% случаях повреждается ядро древесины, наиболее сильно на высоте ~2 *м* от поверхности земли. Консервирование солями предпочтительнее. Н. Рудакова

22820. **Защита деревянных конструкций от древоточцев.** Крейшман К. К. (Zinātn. raksti. Latv. univ.), Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 13, 75—99

Обзор. Библ. назв. 25.

22821. **Биологические исследования поражений *Limnoria tripunctata* пропитанной креозотом древесины.** Бекман, Мензис, Уэйкман (The biological aspects of attack on creosoted wood by Limnoria. Beckman Carolyn, Menzies R. J., Wakeman C. M.), Corrosion, 1957, 13, № 3, 32—34 (англ.)

Сваи из древесины, пропитанной креозотом (К), находившиеся под водой в течение 7 лет, были сильно разрушены *Limnoria tripunctata*. Плотность популяций *L. tripunctata* в древесине, обработанной К, была значительно меньше, чем в необработанной. К понижает способность *L. tripunctata* к воспроизводству потомства, но не влияет на величину взрослых и молодых организмов. Н. Рудакова

22822. **Выщелачивание пентахлорфенолята натрия и способы защиты от выщелачивания.** Нисимото, Фусэ (P. C. P. ソーダ塩の溶脱性とその防止法について. 西本孝一,布施五郎), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1957, 12, № 122, 17—19 (японск.; рез. англ.)

Приведены данные о выщелачивании пентахлорфенолята Na из древесины. В качестве защиты от выщелачивания указывается обработка меламиновой смолой, 2%-ной силиконовой смолой в течение 1 часа, эмульсией $ZrSiO_4$ (I), 5%-ным водн. р-ром $Al_2(SO_4)_3$ (II) в течение 10 мин., расплавленным парафином в течение 1 мин. Наиболее эффективна обработка I и водн. р-ром II. М. Санькова

22823. **Предохранение деревянных деталей от поглощения влаги.** Мэтьюсон (How wrapping keeps wood parts stable. Mathewson J. S.), Wood and Wood Prod., 1955, 60, № 8, 26, 48—49 (англ.)

Исследована эффективность предохранения деревянных изделий от увлажнения обертыванием их в бумагу (крафт-бумага, пропитанная различными составами, или армированная фольгой). Наиболее эффективную защиту обеспечивали бумаги, армированные алюминиевой и виниловой фольгой. М. Белецкая

22824. **Развитие гидролизной промышленности.** Шарков В. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 402—407

Описаны основные в-ва, получаемые при гидролизе, их применение, способы гидролиза. Рассмотрены основные направления в области научных исследований. А. Х.

22825. **Сырьевые ресурсы гидролизного производства.** Басин Д. М., Лопухов Е. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 487—489

Рассмотрены возможные сырьевые ресурсы гидролизного произ-ва (лиственная древесина, отходы лесопиления и деревообработки, кукурузная кочерыжка, камыш, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга и др.), профиль гидролизных произ-в и их размещение. А. Х.

22826. **Опыт полунепрерывного гидролиза древесины.** Ефимов В. А., Матусяк Б. И., Ганцевич А. И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 20—21

Описана схема опытно-промышленной установки для полунепрерывного гидролиза. При полунепрерывном гидролизе увеличивается съем сахара (С) с одной варки на 42% и выход С от веса абсолютно сухой древесины на 12%; конц-ия С в гидролизате повышается на 22%; гидромодуль выдачи снижается на 10%, производительность 1 $м^3$ полезной емкости гидролизаппарата повышается на 26%. А. Хованская

22827. **Производство этилового спирта гидролизом древесины разбавленной серной кислотой.** Белявский И. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 432—436

Изложены принципы гидролиза и описан технологич. процесс. на з-дах, обеспеченных дешевым сырьем (отходы лесопиления) рекомендуется работа на сокращенном гидромодуле, т. е. 11—13. Для з-дов, перерабатывающих дровяную древесину, даны основные принципы, на основе которых должен быть разработан режим гидролиза. А. Х.

22828. **Гидролиз лузги подсолнечника малыми количествами концентрированной серной кислоты.**

Кальнина В. К., Зиле А. С., Latv PSR Zinātņu Akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 8, 95—100 (рез. лат.)

Описаны опыты по гидролизу лузги подсолнечника при совмещении процессов размола на вибромельнице и гидролиза конц. H_2SO_4 (I) при модулях к-ты 1 : 0,3 и 1 : 0,2 с последующей термич. обработкой гидролизованной лузги при 80° и инвертированием 5%-ной I. В результате 15-мин. гидролиза и термич. обработки как при модуле 1 : 0,3, так и при модуле 1 : 0,2 получен выход редуцирующих в-в 54—55% от абсолютно-сухой лузги. Расход I 0,36 *кг* на 1 *кг* сахара. А. Х.

22829. **Пищевая кристаллическая глюкоза из древесины.** **Лебедев Н. В., Любин Б. О.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 437—443

Обзор (технологич. схема произ-ва глюкозы из древесины конц. HCl; метод гидролиза конц. H_2SO_4). Библ. 20 назв. А. Х.

22830. **Фурфурол.** **Мельников Н. П.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 425—431

Обзор (процесс образования фурфурола, методы получения и применения). Библ. 48 назв. А. Х.

22831. **Отходы целлюлозной промышленности как сырье для бродильной промышленности.** **Карчевская** (Odpady przemysłu celulozowego jako surowiec dla przemysłu fermentacyjnego. Karszewska Helena), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 10, 436—438 (польск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Отработанные сульфитные щелока рекомендуется использовать для произ-ва спирта с повышенным выходом (применение соответствующих штаммов дрожжей), произ-ва дрожжей и других различных продуктов брожения (ацетон, бутанол). А. Х.

22832. **Микробиологическая переработка отработанного сульфитного щелока.** **Уайли** (The microbiology of spent sulphite liquor. Wiley Averill J.), Tappi Monogr. Ser., 1955, № 15, 226—254 (англ.)

Рассмотрены микробиологич. способы переработки щелоков (Щ) в этиловый и бутиловый спирты, ацетон, молочную к-ту, летучие к-ты, метан, 2,3-бутиленгликоль и другие в-ва. Библ. 98 назв. Ю. Ч.

22833. **Содержание серы в сульфитном спирте и спиртах иного происхождения.** **Пельтонен, Нейеншвандер, Суомалайнен** (Der Schwefelgehalt von Sulfitsprit und Spritsorten anderen Ursprungs. Peltonen Risto J., Neuenschwander P., Suomalainen Heikki), Z. Lebensmittel-Untersuch. und- Forsch., 1956, 104, № 5, 335—339 (нем.)

Среднее общее содержание серы в исследованных образцах сырого сульфитного спирта (СС) составило 0,85 *мг/л*; в пробах, свободных от метанола,— 0,47 *мг/л*; в спирте-сырце из картофеля и зерна от 1,25 до 1,93 *мг/л*; в очищ. образцах сульфитного и картофельного спиртов 0,22 и 1,18 *мг/л*, соответственно. По содержанию в отдельных фракциях СС серы имеются индивидуальные различия между продукциями раз-ных з-дов. Л. Х.

22834. **Подбор урожайных дрожжей для дрожжевых цехов сульфитно-спиртовых заводов.** **Крючкова А. П., Коротченко Н. И.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 24—27

Для работы дрожжевых цехов рекомендуются расы СК-4 и СК-5 дрожжей. *C. tropicalis*, а также складчатая раса этого вида СХ-5. При выращивании дрожжей, способных к брожению, в среде с глюкозой SO_2 связывается с С-О группой и вредное его влияние снижается. 0,4% альдегидносвязанного SO_2 и 0,2% титруемого SO_2 прекращает рост дрожжей рода *Candida*, выделенных на сульфитно-спиртовых з-дах.

А. Хованская

22835. **Производство и использование кормовых дрожжей.** **Крючкова А. П., Фишер П. Н.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 451—458

Приведены данные по составу кормовых дрожжей и использованию. Описана технология их произ-ва и ее развитие в Советском Союзе. А. Х.

22836. **Новая схема производства дрожжей на Бирюсинском гидролизном заводе.** **Доценко И. П., Таланцева К. К.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 7, 16—18

Описана новая технологич. схема выделения дрожжей методом непрерывной флотации. При работе по этой схеме выход товарных дрожжей от общего содержания редуцирующих в-в повысился до 30%, содержание белка в дрожжах возросло до 47—50%. Расход хим. пеногасителя на 1 *т* товарных дрожжей составляет 25 *кг* (снижение в 2 раза против плана). Расход электроэнергии сократился до 2400 *квт-ч* в сутки, сократилось число рабочих и текущий ремонт.

А Хованская

22837 К. **Химическая технология древесины. Учебник для III и IV курсов лесных техникумов по специальности механическая технология древесины.** **Христов, Латинов, Аладжов** (Горска химична технология. Учебник за III и IV курс на горските техникуми, специалност Механична технология на дървесината. Христов Цв., Латинов Гр., Аладжов В. София, Нар. просв., 1956, 288 стр., ил., 9 лв.) (болг.)

22838 К. **Химическая технология древесины. Пособие для 4-годичных техникумов лесной промышленности.** **Войцеховский** (Chemiczna technologia drewna. Podręcznik dla (4-letnich) techników przemysłu leśnego. Wojciechowski Tadeusz, Warszawa, Panstw. Wydąwn. Roln. i Leśne, 1955, 242, 2 nib. s., il., 9.10 zl) (польск.)

22839 Д. **К химии терпенов. 1. Изучение живичного скипидара с аномальной температурой кипения и продуктов его каталитической изомеризации. 2. Продукты каталитического формилирования камфена.** **Крекель** (Beiträge zur Chemie der Terpene. 1. Untersuchung eines Terpentinöls abnormer Siedelage und dessen katalytischer Umlagerungsprodukte. 2. Betrachtung der katalytischen Formylierungsprodukte des Camphens. Krekel Georg.— Diss., F. f. allg. Wiss., T. H., Aachen, 1954, 55, Bl., ill.— Maschinenschr.) (нем.)

22840 Д. **О выделении восков из хвойных.** **Папеш** (Über Wachsausscheidungen von Koniferen. Papesch Ernst. Diss. Graz, 1955, 108,6 Bl. Maschinenschr.), Oesterr. Bibliogr., 1955, № 20, 15 (нем.)

22841 Д. **Получение фурфурола из местных и новых видов сырья и его стабилизация.** **Щербаков А. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т лесохоз. промблем АН ЛатвССР, 1957

22842 П. **Очистка сырого ацетона.** **Джорис** (Purification of crude acetone. Joris George G.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канадск. пат. 510466, 1.03.55

Загрязненный альдегидами ацетон (I) обрабатывают пропитанными гидроокисью щел. металла активированным углем, графитом, трепелом, асбестом, пемзой, коксом, MgO или анионообменивающими сульфированными фенолформальдегидными смолами. Напр., I пропускают через активированный древесный уголь, содержащий 4—30% (6—20) NaOH. Отделенный от продуктов полимеризации альдегидов перегонкой очищ. I удовлетворяет технич. условиям. NaOH регенерируют вымыванием водой при повышенной т-ре.

М. Щекина

22843 П. Сосуд для пропитывания древесины под давлением через просверленные отверстия. Хезе (Druckbehälter zur Bohrlochtränkung von Holz. Heese Bodo) [Hans Hauenschild Chemische Fabrik K. G.]. Пат. ФРГ 926161, 7.04.55

Сосуд имеет цилиндрич. камеру, сквозь крышку которой проходит шпиндель, соединенный посредством пружины с поршнем; в днище камеры устроено сопло для ввода под давлением пропитывающего средства в просверленные в древесине отверстия. Приложен чертеж. Г. Брахман

22844 П. Способ защиты древесины от разрушения. Кацшман (Verfahren zum Schutz von Holz gegen Angriffe der Bohrmuschel. Katzschmann Ewald) [Imhausen Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932453, 1.09.55

Для защиты подводн. сооружений от *Teredo navalis* древесину обрабатывают жирными к-тами (I) с цепью из 4—12 атомов С, напр. I из первого погона продуктов окисления парафинов или смесями I. К I можно добавлять высокохлорированные нафталины. Пример: Еловые бревна диам. ~25 *см*, пропитанные в кол-ве 3,6% (от их веса) I и сосновые бревна, пропитанные 36,2% — (от их веса) 5%-ным р-ром высокохлорированного нафталина в I в течение 4 сезонов в воде не подвергались разрушению *T. navalis*. В. Нагорский

22845 П. Способ пропитки древесины. Зимон, Рабовский (Verfahren zum Imprägnieren von Hölzern. Simon Arthur, Rabowsky Hans). Пат. ГДР 10075, 11.07.55

Для пропитки древесины рекомендуется масляная паста, содержащая смоляное масло и консервирующие соли (бихромат, арсенат и фторид), pH которой доводят до ~8 для предупреждения восстановления бихромата в неспособные к диффузии соединения 3-валентного Cr и повышения устойчивости консервирующих свойств пасты. Пример 1. 12 ч. хромата калия (I), 10 ч. динатрийарсената (II), 1 ч. отработанного сульфитного щелока (Щ), 2 ч. воды, 2 ч. трепела и 12 ч. масла из каменноугольной смолы (III) перемешивают при pH до ~8, до образования пасты. Пример 2. 20 ч. I, 10 ч. II, 10 ч. NaF, 2 ч. отработанного Щ, 5,4 ч. воды, 20 ч. III смешивают при pH ~ 8 до образования пасты. К. Бокарев

22846 П. Средство против гниения и плесневения древесины, бамбука, волокна, рыболовных сетей и т. д. Танабэ (木材，竹，纖維，漁網の防腐，防黴並びに防虫劑の製造方法．田邊浦郎). Японск. пат. 6500, 13.09.55

В эмульсии или суспензии синтетич. смол непосредственно растворяют пентахлорофенолят Na или аммония, либо вводят их водн. р-ры. В качестве смол используют винилхлорид, винилацетат, винилиденхлорид или сополимеры винилхлорида и винилацетата, винилхлорида и винилиденхлорида, винилхлорида и акрилонитрила. В качестве пластификаторов используют: трикрезилфосфат, дибутилфталат, диоктилфталат, диоктиладипат. Методы обработки: впрыскивание под давлением, пропитка, покрытие, обрызгивание с последующей сушкой. Пример: в 100 *кг* эмульсии сополимера винилхлорида и винилацетата распускают 5 *кг* пентахлорофенолята Na. А. Фрадкин

22847 П. Способ защиты органических материалов от разрушения организмами (Sätt att skydda organiska ämnen mot biologiska angrepp) [J. Marian]. Шведск. пат. 155552, 7.08.56

Органические материалы покрывают продуктами конденсации тиомочевины (I), или ее гомологов с альдегидами (II) с добавлением соединений Cu, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Fe, Cr, Mn или Ag; помимо I, ее гомологов и продуктов ее замещения, применяют аналогичные смолообразующие в-ва; в качестве II применяют формальдегид (III), его гомологи или алифатич. циклич. или гетероциклич. Соединения и продукты их замещения, как напр. ацетальдегид, бензальдегид или фурфурол. К р-рам этих в-в добавляют эмульгаторы и диспергаторы. Пример. Свежераспиленные сосновые доски покрывают или погружают в 2%-ный водн. р-р Cu-комплекса продукта конденсации I и III, содержащего 0,3% Cu; высушенные доски устойчивы к синей гнили. К. Герцфельд

22848 П. Способ пропитки тканей и дерева огнеупорными составами. Руйе (Procédé pour imprégner les matériaux d'une produits ignifuge et matériaux conformes a ceux obtenus. Rouyer B. J.). Франц. пат. 1059618, 26.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5687 (нем.)]

Строительный лес пропитывают р-ром силиката К с конц-ией ~24° Bé, а фанеру и другие изделия из древесины, а также ткани, платки и ковры — р-ром силиката К с конц-ией 14° Bé. Пропитанный материал окрашивают составами, сделанными огнеупорными указанным способом. Ю. Вендельштейн

22849 П. Водосвязывающие средства для консервирующих древесину паст, содержащих щелочные вещества. Даймлер, Лоренц (Wasserbindungsmittel für alkalische Stoffe enthaltende, Näßrige Osmotierungspasten für Holz. Daimler Karl, Lorenz Viktor) [Farbwerke Hoechs A. G. vormal Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 930952, 28.07.55

Для предотвращения смывания с поверхности древесины консервирующих паст, содержащих сильно щел. в-ва (феноляты, нафтоляты), предложено введение в состав паст водорастворимых солей гуминовых к-т, применяемых в виде щел. гуматов в кол-ве ~ 6% от общего состава пасты или в виде 33%-ной водн. пасты из размолотого бурого угля (22% от состава пасты) с добавлением щелочей (~5% 45%-ного р-ра) NH_4OH, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$. Ю. Вандельштейн

22850 П. Изготовление сложных клееных деревянных частей (Method of forming composite glued wooden members, and wooden members formed by the method) [Instytut badawczy Lesnictwa]. Англ. пат. 716347, 6.10.54

Мачты, сваи, строительные балки или железнодорожные шпалы изготовляют спрессовыванием проклеенных деревянных элементов (Э) оставляя внутри свободные проходы. На поверхности Э наносят желобки и связывают Э так, чтобы в поперечном сечении готовой части было одинаковое число протоков для равномерного нагревания и пропитки. Спрессованные части пропитывают в креозоте при 140°, оставляя в нем до охлаждения. Ю. Вендельштейн

22851 П. Способ защиты поверхностей строительных материалов. Шмюккер (Verfahren zum Schützen von Baustoffoberflächen. Schmücker Berhard) [Deutsche Bundesbahn, vertreten durch das Bundesbahn-Zentralamt Minden]. Пат. ФРГ 909185, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6828—6839 (нем.)]

На свежую, еще клейкую грунтовку, которой покрыто дерево, филенка, прессованное дерево или штукатурка, наносят покрытие, содержащее преимущественно эмульсию поливинилацетата или поливинилакрилата, наклеивают слои пряжи, ткани или материалов, подобных бумаге, и снова покрывают или опрыскивают указанными эмульсиями. Ю. В.

22852 П. Способ перегонки сброженного сульфитного отработанного щелока. Седерквист (Sätt att destillera jäst sulfitavfallslut. Cederquist K. N.) [Stora Kopparbergs Bergslagg AB]. Шведск. пат. 153849, 27.03.56

Выделение содержащих спирт паров из сброженного щелока и концентрирование спирт. конденсата про-

водят в отдельном корпусе. Пары, отходящие при дистилляции, используют для получения свежего пара, а вновь поступающий сброженный щелок подогревают отходящим отогнанным р-ром; свежий пар, получаемый при дистилляции, сжимают и возвращают в тот же перегонный аппарат в качестве острого пара для отгонки спирта из новой порции сброженного щелока; тепло утилизируют полностью с использованием пара, получаемого при концентрировании щелока, проводимом при более высоком давлении, чем дистилляция. Приложена схема оборудования.

М. Нагорский

См. также: Ферментативный синтез лигнина 8809Бх. Колич. анализ терпенов по ИК-спектрам 21242

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

22853. **Успехи маслобойно-жировой промышленности за годы Советской власти,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 10, 1—5

22854. **Жиры и масла. Микиель** (Masti i ulja. Mikijelj Duro L.), Nova trgovina, 1956, 9, № 1, 43—50 (сербо-хорв.)

22855. **Сравнительные абсолютные выходы неочищенного и нейтрального масел при различной подготовке хлопковой мятки. Ивс, Молейсон, Поллард, Спадаро** (Comparative absolute yields of crude and neutral oils from variously prepared cottonseed meats. Eaves P. H., Molaison L. J., Pollard E. F., Spadaro J. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 4, 156—159 (англ.)

В лабор. условиях исследовано влияние на выход неочищ. и нейтр. хлопковых масел способа подготовки материала к экстракции. Показано, что: 1) способ подготовки экстрагируемого материала оказывает существенное влияние на выход неочищ. масла, но не оказывает влияния на выход нейтр. масла: весьма незначительная разница в выходах последнего находится в пределах ошибки определения; 2) наибольший абс. выход неочищ. масла (включая и содержание жира в шроте) получен при экстракции лепестка сырой мятки, средний выход — при обычном темперировании мятки с увлажнением ниже т-ры кипения воды и наименьший выход — при жарении мятки; 3) разница в выходах неочищ. масла при разных способах подготовки материала к экстракции объясняется, главным образом, различным содержанием в нем оксижирных к-т и госсипола; 4) содержание фосфатидов в неочищ. масле, полученном при первых двух способах подготовки материала одного и того же порядка, при третьем — значительно меньше; 5) содержание неомыляемых в неочищ. масле при всех способах подготовки экстрагируемого масла одинаковое; содержание свободных жирных к-т уменьшается в том же порядке, как и выход неочищ. масла.

Г. Фрид

22856. **Переработка семян подсолнечника без отделения оболочки. Кириллов Ф. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 4—5

Проверен способ переработки по схеме «форпрессование — экстракция» семян (С) высокомасличного подсолнечника в необрушенном виде, но предварительно измельченных на гуллерах, а затем на 5-вальцовых станках. Сравнительные показатели, полученные при переработке С без отделения лузги и в обрушенном виде, составили соответственно: производительность экстрактора 194,6 и 215,8 *т* семян в сутки, продолжительность одного оборота шнека загрузочной колонны 72 и 108 сек., средняя масличность шрота 0,91 и 1,29%; общие потери масла 0,58 и 0,82%, выход шрота 56,28—56,55% и 34,91%, содержание протеина в шроте 34,6—35,6% и 48—50%, уд. вес форпрессового масла в общем выходе масла 67,7 и 80,7%. И форпрессовое и экстракционное масло из необрушенных С имеют нормальную цветность и хорошо рафинируются с 10—20%-ным избытком щелочи. Помимо устранения потерь масла с отходящей лузгой и снижения общих потерь, технологич. схема допускает исключение ряда машин и транспортных элементов и высвобождение производственных площадей. Недостатки способа (пониженная производительность экстрактора и уменьшение выхода форпрессового масла по отношению к экстракционному) устраняются надлежащей подготовкой оборудования, более тщательной отработкой режима влаготепловой подготовки материала к прессованию, подбором зеерных зазоров и соответствующих чисел оборотов прессующего вала. Г. Фрид

22857. **О модернизации и выборе маслоэкстракционных установок. Лучин Б. Г.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 3, 11—14

Описаны конструктивные изменения, внесенные в аппаратуру маслоэкстракционных цехов, а именно: установка между экстракционной колонной и шнековым испарителем (И) спец. приспособления для отжима бензина (слабой мисцеллы) из шрота; установка в верхней части экстракционной колонны дополнительного зеерного фильтра-контролера для предотвращения перебросов р-рителя; дооборудование нижнего узла экстрактора насосом и системой форсунок для обеспечения интенсивной рециркуляции р-рителя и ускорения процесса экстракции; установка форсунок на каждой царге загрузочной колонны с подводом к ним мисцеллы или чистого р-рителя с целью гидравлич. размыва запрессовок на отдельных участках колонны; изготовление составных, соединенных муфтами, бильных валов И; перевод на работу под вакуумом трех нижних секций И в связи с различными условиями конденсации паров, выходящих из верхней и нижней секций И; установка самостоятельных сухих и мокрых шротоловушек для очистки паров бензина, выходящих из каждой секции И; увеличение диаметра сухой шротоловушки; затем горизонтального конденсатора вертикальным с одновременным увеличением поверхности охлаждения со 100 до 150 $м^2$; замена действующих фильтрпрессов для мисцеллы патронными фильтрами непрерывного действия меньшего веса. Принята двухступенчатая система дистилляции, первая ступень которой будет производиться в вертикальных аппаратах с развитой поверхностью испарения, а мисцелла на окончательную дистилляцию будет подвергаться перегреву и впрыскиваться в аппарат, работающий под вакуумом, для ее распыления и мгновенного испарения бензина. Предусматривается осуществление дистанционного управления всеми аппаратами с размещением пульта управления в изолированном помещении цеха. Приведена характеристика и дана оценка современных промышленных конструкций непрерывно действующих экстракторов. Описано аппаратурное оформление и показаны преимущества и недостатки способа фильтрации-экстракции.

Г. Фрид

22858. **Опыт работы маслоэкстракционного завода в Финляндии. Колтыпин А. Л., Минасян М. А.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 38—41

Описаны элеваторное хозяйство для приема и хранения семян, сушилки, способ транспортировки сырья в силосы и из последних в произ-во, а также оборудование маслоэкстракционного з-да Вехна в г. Турку. Подробно описана схема процесса экстракции и режим работы отдельных видов оборудования.

Г. Фрид

22859. **Экстракция масла *Bascia longifolia* селективными растворителями. Натх, Шаха** (Solvent segregation of mohua oil. Nath A. K., Saha A. N.), Indian Soap J., 1955, 21, № 6, 125—127 (англ.)

Проведены результаты разведывательных опытов по селективному фракционированию масла *B. longifolia* этиловым спиртом, перегнанным над негашеной известью при 60°, и смесью 5% бутилового и 95% этилового спиртов при 30° с целью отделения насыщ. глицеридов от ненасыщ и извлечения неомыляемых в-в. Показано, что указанные р-рители не обладают селективностью по отношению к ненасыщ. глицеридам, т. к. йодные числа (ЙЧ) полученных фракций мало отличались от ЙЧ исходного масла.

М. Землянухина

22860. **Поведение фаз в системах «жирные кислоты — хлорированный растворитель». Прекшот Нури** (Phase behavior of fatty acids — chlorinated solvent systems. Preckshot George W., Nouri F. J.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 4, 151—155 (англ.)

Изучена растворимость пальмитиновой (I), стеариновой (II) и олеиновой (III) к-т (со степенью чистоты 99%) в х. ч. дихлорэтане (IV), CCl_4 (V) и трихлорэтилене (VI) при различных т-рах, а также тройных систем I—III—IV, I—III—V, II—III—IV и II—III—VI. Влияние III на взаимную растворимость с I больше, чем влияние II. Наибольшая взаимная растворимость получается при использовании IV. В. Белобородов

22861. **Инертный газ в промышленности растительных масел. Депмер** (Inertgas in der Pflanzenölindustrie. Depmer W.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 15, 443 (нем.)

В США широко распространено применение инертного газа как защитного средства при процессах экстракции, что в ряде случаев (остановка экстракторов и т. д.), устраняет возможность взрыва. Инертный газ рекомендуется также применять при складировании пищевых масел для предупреждения их окисления. Этот метод начал распространяться и в Германии, причем применение генераторов в 7,5 раз удешевляет газ (по сравнению с баллонами). Приведена таблица свойств применяемых в Германии инертных газов.

М. Пасманик

22862. **О составе периллового масла. Тишер** (Über die Zusammensetzung von Perillaöl. Tischer J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 313—317 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследованы три образца периллового масла (М), полученных экстракцией бензином из семян *Perilla ocimoides L.*, разного происхождения. Содержание М в семенах соответственно: 38,29; 44,96 и 45,59%; воды: 6,04; 6,11 и 5,52%. Физ. константы М (уд. вес и рефракция) не отличаются от констант ранее исследованных М, но последние содержат больше линоленовой к-ты. Показано влияние климатич. условий на содержание в М линоленовой, линолевой и олеиновой к-т.

С. Корэ

22863. **Изучение масел семян семейства «Cucurbitacae», богатых кислотами с сопряженными связями. (Жирные кислоты *Momordica dioica* and *Trichosanthes cucumerina*). Чакрабарти, Бхаттачария, Десаи, Пател** (Studies on the seed fats of «Cucurbitacae» family rich in conjugated acids. (The component fatty acids of *Momordica dioica* and *Trichosanthes cucumerina*). Chakrabarty M. M., Bhattacharyya S., Desai M. J., Patel S. A.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 22, 523—524 (англ.)

Изучены свойства и состав масел из семян *Momordica dioica* и *Trichosanthes cucumerina*. Установлено, что *M. dioica* и *T. cucumerina* принадлежат к двум различным классам семейства *Cucurbitacae* и в состав их жирных к-т входят, кроме олеиновой и линолевой, к-ты с тремя сопряженными двойными связями. При анализе масла семян найдено (для *M. dioica* и *T. cucumerina* соответственно) содержание масла (в %) 33,5 (на ядро, ядро составляет 65% от семян); 28 (от семян); неомыляемых 0,9; 1,2. Свободных жирных к-т (считая на олеиновую) 1,4 17,0. $n^{40}D$ 1,4945; 1,4841; число омыления 296,0; 300,8. ИЧ (по Вийсу, 30 мин.) 114,0; 134,7. Цвет масел *M. dioica* и *T. Cucumerina* темно-коричневый. Физ.-хим. характеристика смеси жирных к-т (для *M. dioica* и *T. Cucumerina* соответственно): число омыления 282,1; 287,0. ИЧ (по Вийсу) 120; 143,8. E (1%, 1 *см*) при 270,5 *mμ* (неизомеризованных): 970; 635; при 268 *mμ* (изомеризация при 170°, 15 мин. 880; 575 при 234 *mμ* (изомеризация при 180°, 60 мин.); 240. Состав смеси жирных к-т (в вес.%): насыщ. к-т 27,1; 11,87; ненасыщ. к-т: олеиновой (по разности) 9,2; 32,84, линолевой 8,8; 19,83; с тремя сопряженными связями (на α-элеостеариновую) 54,9; 35,46. По составу жирных к-т эти масла принадлежат к числу высыхающих и могут быть использованы в лакокрасочной пром-сти.

Т. Кефели

22864. **Масло *Ongokea gore* (Hua), Pierre. Де-Врие** (L'huile de boleko. De Vries Edward), Oléagineux, 1957, 12, № 7, 427—431 (франц.)

Масло (М) ядер плода *Ongokea gore* (Hua) содержит (в %): изановую к-ту (I) 51,4±0,4; изаноловую к-ту (II) 40±0,3; насыщ. твердые и жидкие жирные к-ты (ЖК) 3,0±0,5; линоленовую к-ту 1,6; ненасыщ. ЖК с низким мол. в. 4,0±0,5. Рекомендуется выделять М не прессованием, а экстракцией при 15° петр. эфиром или гексаном, что дает М лучшего качества (светлое, стойкое, не вязкое), богатое I. Конечная экстракция дает вязкое, темное М, богатое II. Для улучшения качества М испорченные ядра предварительно обрабатывают метанолом. М легко полимеризуется, образуя сухие, твердые, устойчивые по отношению к т-ре пленки, пригодные для покрытия металлич. поверхностей, а также в лакокрасочной пром-сти и произ-ве линолеума. При обработке фталевым ангидридом и глицерином получают смолы, применяемые в живописи. При обработке М формалином образуются дезэмульгирующие в-ва. Кроме того, М может быть применено в резиновой, авиационной (незамерзающие покрытия), нефтяной пром-сти и в произ-ве найлона.

Е. Смольянинова

22865. **Некоторые лабораторные исследования гидратированного хлопкового масла. Сайкс** (Some laboratory investigations of degummed cottonseed oil. Sikes James K.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 2, 72—75 (англ.)

Гидратация хлопкового масла в гексановой мисцелле (конц-ия 8%) перемешиванием ее с 2,5% воды при 49° протекает без затруднений и в полученном масле содержится меньше свободного госсипола, чем в обычном гидратированном масле вследствие значительного повышения растворимости госсипола в гексане (с 25 до 66,6%) при повышении т-ры с 25 до 70°. Однако рафинация гидратированного указанным способом масла в мисцелле встречает затруднения, когда образующийся соапсток находится в масле в суспендированном виде. Для определения нейтр. масла в образце предложен хроматографич. метод. Предварительно взвешенный образец растворяют в эфире, пропускают через тщательно приготовленный столбик пылевидной окиси алюминия и затем вторично взвешивают образец после удаления из него р-рителя на водяной бане. Потеря в весе представляет собой, однако, не действительные ожидаемые потери при рафинации, а сумму всех нелипидных компонентов масла (свободных жирных к-т, красящих в-в и т. п.); остаток — нейтр. масло.

Г. Фрид

22866. **К распознаванию этерифицированных масел, отличающихся от оливкового масла. Бартоли** (Contributo al riconoscimento degli oli esterificati di natura diversa da quelli di oliva. Bartolì Aldo), Olearia, 1957, 11, № 12, 20—23 (итал.)

Для контроля чистоты оливкового масла рекомендуется метод определения т-ры застывания жирных к-т. Л. Фрейдкин

22867. **Влияние технологических процессов на питательную ценность растительных жиров. Рутковский, Макус** (Wpływ procesow technologicznych na wartość odżywczą tłuszczów roślinnych. Rutkowski Antoni, Makus Zdzisław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 333—337 (польск.; рез. русск., нем.)

Указано, что снижение питательной ценности растительных жиров происходит в основном в процессах рафинирования и отверждения, поэтому следует эти процессы проводить с особенной тщательностью. Приводятся параметры, оказывающие влияние на питательную ценность растительных жиров. М. Рейбах

22868. **Получение фосфатидного концентрата и масла повышенного качества. Баглай Г. И., Паткинов Е. Г., Ржехин В. П., Семенов Е. А.** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 7—10

Описана простая схема непрерывной гидратации с получением масла повышенного качества и пищевых фосфатидов (Ф). Производительность ~ 75 *т* масла в сутки при среднем выходе Ф ~ 1,5% к весу масла. Схема обеспечивает высокую степень диспергирования небольших кол-в воды в масле (0,2—0,5%), что дает меньший расход воды и возможность применять дистил. воду. И. Вольфензон

22869. **Способ отделения фосфатидов от растительных масел. Лу Ин-лунь** (植物油脫磷脂法. 陸穎倫), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 428 (кит.)

22870. **Спектрофотометрический метод определения пигментов в растительных маслах. Стерлин Б. Я., Миронова А. Н.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 4, 10—12

С помощью спектрофотометрич. анализа исследовалось содержание различных пигментных групп (хлорофилл, каротиноиды, госсипол) в растительных маслах (подсолнечном, хлопковом, соевом и рапсовом) после рафинации различными способами. Установлено, что для пищевых масел желательно ограничиваться щел. рафинацией, при которой удаляются лишь определенные пигменты, так как при отбелке из масла удаляется значительная часть каротиноидов и в глицеридной части масла появляются изомеры жирных к-т с сопряженными связями. В. Кашников

22871. **Скваленовое число. Вильяльба—Гомес** (Indice de escualeno. Villalba Gomez Gladys M.), Rev. sanidad y asist. social, 1956, 21, № 3—4, 155—169 (исп.)

Ввиду того, что характерным по сравнению с другими растительными маслами компонентом оливкового масла является сквален, предложено для открытия и оценки оливкового масла определять так называемое «скваленовое число» (СЧ). СЧ выражается кол-вом сквалена (в *мг*), находящегося в 100 *г* исследуемого масла. Ранее описанным методом определения С (Fihelson, J. Assoc. Offic. Agric. Chem., 1943, 26, 499, Assoc. Offic. Agric. Chem., 1950, 422) найдено СЧ (данные приведены в таблицах) для многих образцов оливкового масла; показано, что миним. СЧ составляет 222, максим. 576 (среднее арифметич. 387, 54). Полученные результаты приведены в таблицах. Т. Леви

22872. **Оценка вкуса и запаха жиров и масел. Эванс** (Flavor evaluation of fats and oils. Evans C. D.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, 32, № 11, 596—604 (англ.)

Указано, что вкус и запах до сих пор определяются лишь органолептически; методы объективного контроля отсутствуют. Альдегиды с короткой цепью и жирные к-ты, образующиеся в процессе окисления жиров, ощутимы в конц-ии порядка $4 \cdot 10^{-5}$%. Органолептич. оценка требует спокойной обстановки. Масла лучше пробовать теплыми (45°). Величина пробы 7,5—10 *мл* на одного эксперта. Прогорклость жиров органолептически улавливается гораздо тоньше, чем методами аналитическими. В. Мазюкевич

22873. **Соапсток хлопкового масла. Пандия** (Cottonseed oil soap stock. Pandya Y. L.), Bombay Technologist, 1957, 7, Febr., 95—99 (англ.)

Описаны состав, свойства и возможные способы обработки соапстока, полученного при рафинации хлопковго масла на индийских з-дах. Рассматриваются возможные способы выделения из соапстока свободных жирных к-т, обесцвечивания соапстока и выделения из него фосфатидов. Библ. 22 назв. Б. Хомутов

22874. **К вопросу о характеристике копытных масел. Чамис** (Unele completări în problema uleiurilor de copită. Ceamis M.), Ind. uşoară, 1957, 4, № 7, 284—287 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Приведены методики Г. Ланге и немецких стандартов DJN DVM для определения точки затвердевания копытных масел (М). Подчеркивается трудность обнаружения в них добавок растительных масел. Указаны следующие требования, предъявляемые к М 1 сорта: не мутнеть до —10°, тонкий слой М не должен высыхать в течение 24 часа. при 50°, йодное число должно быть в пределах 65—90. М не должны содержать растительных масел. Содержание оксикислот (в пересчете на олеиновую к-ту) < 2%. А. М.

22875. **Доказательство наличия рафинированного свиного жира I: «Анилиновая точка». Кауфман, Тиме II. Ультрафиолетовый спектр поглощения. Кауфман, Тиме, Фольберт** (Der Nachweis der Raffination von Schweineschmalz I. Der Analinpunkt. Kaufmann H.-P., Thieme J. G.,; II. Das UV-Absorptionsspektrum. Kaufmann H. P., Thieme J. G., Volbert F.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 585—592; № 11, 995—996 (нем.; англ., франц., исп.)

I. Для отличия свежего нерафинированного свиного жира от подвергнутого рафинации какого-либо непищевого жира предложен метод, основанный на определении т-ры, при которой начинается расслоение смеси жира и анилина («анилиновая точка» (А)). Величина А зависит от физ.-хим. показателей жира, и она тем ниже, чем выше число омыления (ЧО), кислотное число и йодное число (ИЧ) жира, причем зависимость А от ИЧ выражается ф-лами $K = 3{,}12\ А + ИЧ$, где ($K = 167{,}5$ в среднем), при ЧО 190—200. $K = A_0 \cdot A + ИЧ$, где A_0 — тангенс угла наклона прямой, графически представляющей зависимость А от ИЧ, а K численно равно ИЧ при $A = 0$. Повышение содержания продуктов окисления жира и его гидроксильного числа снижает величину K. При рафинации несвежего, порченого жира, подвергнутого окислительным процессам, величины А и K заметно снижаются. Для установки факта рафинации испытуемого жира рекомендуется также определение его гидроксильного числа. Г. Фрид

II. Метод основан на обнаружении спектральным путем сопряженных диенов и триенов в рафинированных жирах. Указанные сопряженные диены и триены в нерафинированных жирах практически отсутствуют. Г. Шураев

22876. **Порча растительного масла. Руккенштейн** (Alterarea uleiului vegetal. Ruckenstein C.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 6, 11—13 (рум.)

Обсуждаются физ.-хим., биохим. и хим. явления, наблюдающиеся при порче растительных масел, и факторы, их вызывающие. Приведены методики определения в них перекисных чисел, содержания кетонов и альдегидов. А. Марин

22877. **Кинетика окисления жиров. Кнорре Д. Г., Лясковская Ю. Н., Эмануэль Н. М.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 678—683

Изучена кинетика окисления свиного жира-сырца (Ж), который вытапливался и хранился под вакуумом. Сняты кинетич. кривые накопления перекисей при окислении Ж при различных т-рах. Установлено, что процесс окисления состоит из двух стадий: начальной с несильным автоускорением и энергией активации (Е) 20—25 *ккал* и второй, протекающей с большой скоростью до достижения максим. конц-ии перекисей. Даны кинетич. кривые зависимости скорости окисления Ж от т-ры на двух стадиях окисления и значения Е. Изучено влияние агрегатного состояния Ж на Е при окислении Ж. Сняты кинетич. кривые окисления Ж без антиокислителя и в присутствии третичного бутилоксианизола. Добавка третичного бутилоксианизола удлиняет первую стадию окисления, не влияя на Е этой стадии, но резко затормаживает окисление на второй стадии. Однако после некоторой задержки скорость р-ции окисления увеличивается вследствие уничтожения ингибитора. Высказано мнение, что наличие двух стадий окисления связано с наличием в Ж природного антиокислителя, по израсходовании которого начинается быстрое окисление. А. Войцеховская

22878. **Действие ионизирующего облучения на эфиры жирных кислот. Чипаулт, Привett, Мидзуно, Никкелл, Лундберг** (Effect of ionizing radiations on fatty a cid esters. Chipault J. R., Privett O. S., Mizuno G. R., Nickell E. Christense, Lundberg W. O.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1713—1720 (англ.)

Изучено влияние β- и γ-лучей на метилпальмитат, метилолеат, метиллинолеат, эфиры маисового масла, маисовое масло, свиной жир, сливочное масло и другие продукты, при облучении их в воздухе, в токе азота и в вакууме. Навески помещались на ленточный транспортер и пропускались с такой скоростью, чтобы они получали дозу радиации в 2—10^6 фэр за один проход, и в другой серии опытов навески получали ту же дозу радиации за 20—30 мин. При облучении жиров в вакууме и в N_2 навески предварительно несколько раз дегазировались, затем через них пропускался азот для полного удаления растворенного O_2. Во всех опытах для миним. самоокисления навески после облучения плотно закрывались и помещались в рефрижератор с сухим льдом. В облученных в-вах определялись перекисные числа (ПЧ), карбонильные числа (КЧ), наличие сопряженых связей, а также проводилась органолептич. оценка. В жирах, облученных в воздухе, найдены значительные кол-ва перекисных соединений (ПС) и карбонильные соединения (КС). При облучении образуются окислы азота и озон, что также оказывает влияние на вкус и аромат. Органолептич. изменения жиров наблюдались и при облучении их в вакууме, при этом ПС образуются мало, а КС — значительное кол-во. При облучении ненасыщ. жиров, содержащих 5% воды, β-лучами наблюдалось повышение ПЧ и КЧ. При облучении γ-лучами этого явления не наблюдалось. При облучении насыщ. жиров с 5% воды как в воздухе, так в вакууме, ПЧ и КЧ понижались. Вкусовые качества в обоих случаях не менялись. Результаты приведены в таблицах и графиках. И. Вольфензон

22879. **Действие аскорбиновой кислоты на окисление жира. Изучение соленой сельди. Маркузе** (Zur Wirkung von Ascorbinsäure auf die Fettautoxydation. Versuche mit Salzheringen. Marcuse R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 12, 1063—1066 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Изучено антиокислительное действие аскорбиновой к-ты (I), введенной в различные типы соленой сельди. Сельдь измельчали, добавляли I (0,1—5%) и в виде кашицы хранили в темноте по 20 *г* в чашках Петри при 10—20°. Периодически определяли перекисное число, внешний вид, запах. Малые конц-ии I могут ускорять процесс окисления, в то время как более высокие конц-ии I оказывают антиокислительное действие. Установлено, что с возрастанием pH от 5 до 7 антиокислительное действие I усиливается, а при малых конц-иях I приобретает антиокислительные свойства. Для исландской сельди переход от ускоряющего в замедляющее процесс окисления действие происходит при более низких pH. Полученные данные представлены графически. А. Войцеховская

22880. **Действие антиоксидантов на йодное число жиров самоокисляющихся на воздухе. Картха** (Effect of antioxidants on the iodine value of fats autoxidizing in air. Kartha A. R. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 6, B271—B272 (англ.)

Изучены изменения йодных чисел (ИЧ) при ускоренном самоокислении жиров с антиоксидантами (А) — гидрохиноном и бутилокситолуолом. К навескам арахидного масла (перекисное число 190 *ммоль* O_2 на 1 *кг* жира) добавляют 0,05; 0,15; 0,25 или 0,50% А и выдерживают при 60° и 99° при периодич. перемешивании. Через определенные промежутки времени определяют ИЧ. Найдено, что ИЧ масел с А понижаются значительно медленнее, чем без А, и чем выше конц-ия А, тем меньше понижение ИЧ. ИЧ масла, содержащего 16% перекисей, после прибавления 0,5% гидрохинона или бутилокситолуола и выдерживания при 60° в течение 2600 час. не изменилось. И. Вольфензон

22881. **О прооксидативном действии антиоксидантов. Хейман, Пецольд** (Über die prooxygene Wirkung von Antioxygenen. Heimann W., Pezold H. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 5, 330—338 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Испытано действие синтетич. *d*, *l*-α-токоферола (I), введенного в различных конц-иях в свиной, говяжий жир, соевое масло и масло земляного ореха. Образцы жира по 25 *г* в открытых чашках Петри окисляли в сушильном шкафу при 60°. Определяли перекисные числа и рассчитывали защитный фактор — отношение индукционного периода (времени достижения перекисного числа 10) для образца, содержащего I, к индукционному периоду образца без антиоксиданта. Для животного жира антиокислительное действие I растет до достижения оптимальной конц-ии (~0,05%), затем падает. Для растительного масла при конц-ии I > 0,001% процесс окисления ускоряется. Приведена графич. зависимость роста перекисного числа от времени для жиров, содержащих I. Для системы свиной жир — I изучено влияние т-р (20—120°) на антиокислительное действие различных конц-ий I. Обсуждается кинетика действия I. Данные выражены графически и представлены в таблицах. А. Войцеховская

22882. **Антиокислительная активность протеиновых компонентов коровьего молока. Сообщение I. Устойчивость витамина А в маргарине в присутствии компонентов молока. Ногути, Баба** (牛乳の成分とそのビタミン A 抗酸化作用について. I. マーガリン中の乳成分とビタミン A の安定性. 野口洋介, 馬場春夫), 榮養學雑誌, Эйёгаку дзасси, Japan. J. Nutrition, 1956, 13, № 4, 17—20 (японск.; рез. англ.)

Изучено стабилизующее действие протеиновых компонентов молока по отношению к витамину А в

продажном маргарине. Антиокислительное действие контролировалось перекисными числами, возрастание которых совпадало с уменьшением кол-ва витамина А.
Т. Кефели

22883. **Гидрирование хлопкового масла связанным водородом.** **Сокольский Д. В., Гумарова Р. З.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 609—612

Изучено влияние различных факторов (т-ры, катализаторов, и др.) на сопрягаемые процессы системы тетралин (I) — хлопковое масло при атмосферном давлении. Дегидратирующая активность катализаторов возрастает в ряду Ni | ZnO < Ni | Cr_2O_3 < Ni + Cu | | Al_2O_3 < Ni | Al_2O_3. При гидрировании хлопкового масла ($n^{20}D$ 1,475, d_4^{15} 0,91) свободным H_2 уд. активность катализаторов одинакова. В случае связанного H_2 наименьшую активность имеет Ni | ZnO (19% Ni), наибольшую Ni | Al_2O_3 (64% Ni); требуемая конц-ия донора H_2 соответственно 0,55 и 0,364 мол. долей. При увеличении конц-ии I (катализатор Ni | Al_2O_3) возрастает скорость дегидрирования, но снижаются скорость гидрирования и энергия активации с 8500 до 2000 *кал/моль*. Для сохранения максим. скорости гидрирования при понижении т-ры от 230 до 200° необходимо увеличить конц-ию I с 0,34 до 0,5 мол. долей. Наибольший эффект сопряжения достигается при т-ре прокаливания катализатора 325—350°, наименьший при 450—500°. Установлено, что метилолеат гидрируется на Ni | Al_2O_3 свободным H_2 полностью, а связанным только на 18—20%.
Н. Близняк

22884. **Непрерывная гидрогенизация растительных масел в колонных аппаратах под давлением.** **Дерябин С. А., Зубов И. И., Дмитриевская М. В.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 22—25

Описана схема полузаводской установки колонного типа для непрерывной гидрогенизации жиров (производительность 12—14 *т/сутки*, рабочее давл. 15—30 *ати*). Расход медно-никелевого катализатора на 1 *т* масла 0,45—0,32 *кг* (в пересчете на Ni).
Н. Близняк

22885. Селективная **гидрогенизация тунгового масла.** Милс (The selective hydrogenation of tung oil. Mills M. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 1, 10—22. Discuss., 22—23 (англ.)

Исследовано применение Ni-катализатора, искусственно отравлявшегося с помощью S и Se, для каталитич. изомеризации высыхающих масел; установлено, что селективность гидрогенизации тунгового масла в этих случаях сильно увеличивалась. Все опыты проводили при 140°. Как Se, так и S оказывали существенное влияние на избирательность р-ции. На различных стадиях гидрогенизации определяли скорость полимеризации.
Б. Шемякин

22886. К вопросу **о селективности гидрогенизации подсолнечного масла в присутствии формиатникелевого катализатора.** **Колесников Г. И.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 23—26

Изучено влияние увеличения кол-ва катализатора на «радикальную» селективность гидрогенизации подсолнечного масла в присутствии свежего формиатникелевого катализатора (0,075—0,15% в пересчете на Ni) при скорости водорода 3 и 0,5 *л/мин* (условия эксперимента см. РЖХим, 1956, 56473). Установлено, что селективность гидрогенизации не зависит от увеличения кол-ва катализатора при 180—220° и от величины подачи водорода. В обоих случаях степень проявления «радикальной» селективности остается постоянной.
Н. Близняк

22887. К вопросу **фракционирования синтетических жирных кислот.** **Замышляева А. М., Болотин И. М., Ващенко М. З.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1957, вып. 16, 120—130

В проведенных двух дистилляциях жирных к-т (ЖК), полученных при окислении парафина кислородом воздуха (среднее кислотное число (КЧ) ЖК 231,55, средний мол. в. 242,31), общий выход дистил. ЖК 79,67—85,09%. Проверен с положительным результатом и предложен метод отбора фракций ЖК по их КЧ. Этот метод более точен, так как разность между величинами КЧ, смежных в гомологич. ряду ЖК, значительно больше, чем разность между т-рами кипения тех же фракций. Рекомендованы следующие пределы КЧ для отдельных фракций: для (C_5—C_6) 516, (C_7—C_9) 391, (C_{10}—C_{13}) 295,5, (C_{14}—C_{17}) 252, (C_{18}—C_{20}) 188, выше C_{20} 165,3. Проверен также метод дробного осаждения в виде Ва-солей для исследования состава ЖК отдельных фракций, который дал хорошие результаты для фракций (C_5—C_6), (C_7—C_9) и (C_{10}—C_{13}); для высокоплавких фракций метод сопряжен со значительными затруднениями в ходе анализа и не всегда достаточен. В этих случаях необходимо вести исследование метиловых или этиловых эфиров ЖК.
Г. Фрид

22888. **К вопросу об очистке водорода.** **Сергеева А. Г.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 20—22

Описаны схемы установок очистки водорода от влаги путем компримирования до давл. 30 *атм* (с последующим охлаждением) и от кислорода сжиганием части водорода в контактных печах с медным катализатором (стружка). При высоте слоя стружки 400 *мм* 1 *см*² ее площади очищает 0,3 *м*³/*час* водорода. Т-ра в реакторе 300—340°. Срок службы катализатора 1 год.
Н. Близняк

22889. **Исследовательские работы по синтезу жирных кислот.** **Облуй** (Badania nad syntezą kwasów tłuszczowych. Obłój J.), Przem. chem., 1955, 11, № 8, 457—462 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучено каталитич. жидкофазное окисление парафина в жирные к-ты при атмосферном давлении и 100—160°. Лучшие результаты получены в присутствии 0,15% $KMnO_4$, с применением Са-пальмитата или Ва-стеарата результаты хуже. Оптимальные условия 120—140°, скорость пропускания воздуха 60—80 *л/час* на 1 *кг* парафина, время р-ции 18—25 час. При более длительном пропускании (до двух суток) возрастает кол-во оксикислот и эфиров. Отделение неомыляемых в-в перегонкой снижает качество продукта, потери составляют ~ 20%; при экстракции бензином (т. кип. 80—100°) потери ~ 5%.
И. Матвеева

22890. **Промышленное применение дистиллированных жирных кислот льняного масла.** **Роу** (Uses of distilled linseed oil fatty acids in industry. Rowe Richard), Plastics and Paint, 1957, 1, № 4, 29—31 (англ.)

22891. **Разделение жирных кислот соевого масла при помощи мочевинного комплекса и влияние концентрации мочевины.** **Сакураи, Фудзивара** (大豆油脂肪酸の尿素付加物生成による分離と 尿素溶液の濃度條件. 櫻井洸, 藤原正雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 33—36 (японск.)

Разделение жирных к-т соевого масла при помощи продукта присоединения мочевины проводили при различных т-рах (5—30°) с р-рами мочевины разных конц-ий, соответствующих конц-ии насыщения при разных т-рах (10—30°). Отношение известной конц-ии мочевины и конц-ии насыщения названо относительной степенью насыщения (ОСН). Как показало сопоставление результатов, полученных при определенной ОСН, выход практически не зависит от т-ры р-ции. Р-цию предпочтительно проводить в пределах 10—25°.
Е. Гаврина

22892. **Селективное присоединение мочевины к жирным кислотам.** **Субрахманьям, Ачая** (Selective adduction of urea with fatty acids. Subrahmanyam V. V. R., Achaya K. T.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B269—B270 (англ.)

Для изучения индукционного периода и скорости р-ции присоединения жирные к-ты (ЖК) сафролового масла и топленого говяжьего жира смешивают с 6 ч. 80%-ного этилового спирта, перемешивают при 28° (250 об/мин), добавляют 4 ч. мочевины в течение 30 сек. и продолжают перемешивать. Через определенный промежуток времени образовавшийся осадок быстро отфильтровывают под вакуумом, промывают 25 *мл* 95%-ного этилового спирта и определяют йодные числа (ИЧ) осажденных и оставшихся в р-ре ЖК. Найдено, что ИЧ для ЖК сафролового масла, оставшихся в р-ре после 5 мин. обработки мочевиной (178,1), близко к ИЧ линолевой к-ты (I) (181,4), и что этот метод может быть применен для выделения почти чистой I из сафролового масла с выходом 64%. С увеличением времени р-ции выход I уменьшается. В случае говяжьего жира даже после осаждения 87% ЖК в р-ре остаются насыщ. к-ты и ИЧ почти не меняется. Изменение кол-ва добавляемой мочевины также не приводит к селективному разделению к-т.

И. Вольфензон

22893. **Применение кристаллических комплексных соединений мочевины в химии жиров. Мартинес-Морено** (Applications des complexes cristallins de l'urée à la chimie des matières grasses. Martinez Moreno Juan M.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 4, 139—149 (франц.; рез. итал., англ., нем., исп.)

История развития теоретич. представлений о комплексных соединениях мочевины и их структурных особенностях.

Г. Ф.

22894. **Изучение отделения жирных кислот образованием комплекса с мочевиной. I. Регенерация мочевины. II. Образование устойчивых комплексов и эмульгированных продуктов при продолжительном применении мочевины. Сакураи** (尿素附加物生成による脂肪酸の分離に關する研究. 第 1 報. 尿素の回收について. 第2報. 尿素の反覆使用による強固な附加物および乳化性物質の生成について. 櫻井洸), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists's Soc. Japan, 1954, 3, № 6, 263—265, 265—267 (японск.)

I. С практич. точки зрения регенерация мочевины (I) из гетерог. реакционной среды легче, чем из гомог. в метиловом спирте. Эксперименты проводили с рисовым маслом. Т-ра (35—48°) разложения комплекса с I тем выше, чем меньше воды присутствует. Водн. р-р I может быть использован повторно в образовании комплекса с I.

II. Если водн. р-р I и жирные к-ты в бензоле подвергать взаимодействию в течение долгого времени (20 час., т-ра 25°) и оставить стоять этот комплекс (20 час., 10°), то его можно разложить только при высокой т-ре (46—48°). Высшие спирты (за исключением миристинового спирта) не образуют такого устойчивого комплекса при этих же условиях.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 12, 8614. Sinitiro Kawamura

22895. **Глицерин — его прошлое, настоящее и будущее. Паттисон** (Glycerine — past, present and future. Pattison E. Scott), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 3, 43—45, 107, 109 (англ.)

Указано, что в 1956 г. в США произведено 111,6 тыс. *т* (в пересчете на 100%) неочищ. глицерина (I), в том числе 65,8 тыс. *т* — как побочный продукт мыловарения при расщеплении жиров или при произв-ве жирных спиртов.

Г. Фрид

22896. **Получение химически чистого глицерина методом обессоливания. Меберг** (The manufacture of chemically pure glycerine by the demineralising process. Meeberg N. V. D.), Indian Soap J., 1957, **22**, № 7, 143—149 (англ.)

Описаны процесс и аппаратура для очистки глицериновых вод (ГВ) методом обессоливания путем пропуска их через ионитовую батарею из шести фильтрующих колонн, из которых 3 наполнены катионообменными, а 3 — анионообменными смолами. Пропускная способность батареи обратно пропорциональна содержанию золы в ГВ, поэтому целесообразна их предварительная очистка, при которой может быть снижено и содержание органич. остатка, что весьма существенно, так как эфиры, сахара и т. п. плохо или вовсе не абсорбируются в ионообменниках. Преимущества способа обессоливания ГВ перед их дистилляцией: 1) снижение потерь глицерина и в первую очередь в связи с исключением образования полиглицеринов; 2) возможность получения исключительно х. ч. глицерина, в то время как при дистилляции часть дистиллята получается обычно худшего качества и требуется повторная дистилляция; 3) высокое качество очищ. продукта по запаху и цвету; 4) снижение эксплуатационных расходов в целом примерно на 10%.

Г. Фрид

22897. **Технология пищевых масел и жиров. Дезодорация. Липка** (Technologie der Speiseöle und Fette. Geruch- und Geschmacklosmachen (Desodorisieren). Lipka E.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 179—187 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Доказывается целесообразность перехода на непрерывную обработку жиров паром, приводятся основные условия такой обработки и схематич. чертеж установки.

А. Емельянов

22898. **Производство пищевого подсолнечного масла. Карретти** (El aceite de girasol comestible su elaboracion. Carretti Felix R.), Industria y química, 1956, 17, № 11, 704—712 (исп.)

Обзор. Библ. 38 назв.

И. Гонсалес

22899. **Применение жидких масел в производстве пищевых жиров. Чаплицкий, Невядомский** (Zastosowanie olejów w napowietrzonych tłuszczach kuchennych. Czaplicki Jerzy, Niewiadomski Henryk), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1957, **7**, № 1, 26—33 (польск.; рез. русск., нем.)

Добавление до 20% жидкого масла (М) в пищевой жир (ПЖ) не оказывает существенного влияния на консистенцию ПЖ, сохранность и питательную ценность. Вкус и запах ПЖ с добавкой до 25% репейного или до 30% арахисового М не изменился после 40 дней хранения в летнее время. При добавлении до 20% М в ПЖ не изменяется время охлаждения, вследствие чего не снижается производительность з-да. Добавка М в ПЖ снижает себестоимость произ-ва без издержек на реконструкцию предприятия.

М. Рейбах

22900. **Новое в производстве маргарина. Кнолленберг** (Vernieuwingen op het gebied der margarinefabricage. Knollenberg R.), Olien vetten en zeep, 1955, 39, № 14, 213—215 (гол.)

22901. **Влияние вида масел на расширение и твердость саломаса для производства маргарина. Тарандт** (Einfluß der Ölarten auf die Dilatation bzw. Penetration der gehärteten Öle für die Margarine-Herstellung. Tharandt W.), Nahrung, 1957, 1, № 2, 188—190 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

На основании анализа 3100 проб различных отвержденных масел с примерно одинаковой т-рой полного просветления (36,2—37,5°) показано различие в величинах их расширения при 20° (моржовая ворвань 891, сурепное масло 1228). Поскольку расширение связано с твердостью жиров, устанавливаемой пенетрометром, имеется возможность по результатам этих испытаний установить последовательный ряд жиров по степени их твердости.

А. Емельянов

22902. **Влияние цветной упаковочной тары на изменение характерных чисел жиров. Гофман** (Wpływ barwnych opakowań na zmiany charakterystycznych

liczb tłuszczów. **Hofmann Tadeusz**), Opakowanie, 1957, 3, № 1, 21—24 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Приводятся результаты исследований, проведенных с целью определения влияния цвета упаковочной тары на изменение кислотного, йодного числа и числа омыления жиров. Наилучшие результаты дает зеленый целлофан, предохраняющий жир от воздействия света и, следовательно, от окисления. М. Рейбах

22903. **Искусственные воски из этилена как заменители дорогих высокоцененных натуральных восков. Фрейтаг** (Kunstwachse aus Äthylengas als Austauschstoffe für teuere, hochwertige Naturwachse. **Freitag Rudolf**), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 18, 439—440 (нем.)

Указано, что синтетич. воски, получаемые из этилена, имеют т. пл. 90—106°, в тонких пленках эластичны и прочны. Цвет от кремового до белого. Хорошо смешиваются с натуральными восками, натуральными и искусств. смолами. При 83° и выше хорошо растворимы в бензине и бензоле. Могут получить широкое применение в тех же областях, что и натуральные воски. Г. Шураев

22904. **Получение ланолина из сточных вод после мытья шерсти. Гейдлер, Рейхштедтер** (Získání lanolinu z odpadních vod přádelen vlny. **Heidler Karel, Reichstädter Bohumil**), Textil, 1955, 10, № 9, 274—276 (чешск.)

22905. **Обзор методов фирм-поставщиков и американских стандартных методов определения кислотных чисел, чисел омыления и американского стандартного метода D1342 определения содержания углеводородов в восках. Фулд** (Compilation of acid and saponification numbers according to suppliers testing methods and ASTM proposed methods including hydrocarbon content by ASTM D1342 for waxes. **Fuld Melvin**), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 240—246, 270 (англ.)

Указано, что имеются расхождения в применяемых при определении кислотного числа (КЧ) и числа омыления (ЧО) р-рителях, величине навески испытуемого образца, применяемых при титровании реактивах, их конц-иях и индикаторах, продолжительности нагрева с обратным холодильником (при определении ЧО). Показано, что для определения КЧ и ЧО для всех натуральных восков следует: 1) брать навеску испытуемого образца в 1 *г* в связи с обычно темным цветом восков; 2) применять 0,1 н. KOH вместо 0,5 н. KOH в процессе определения ЧО, что позволяет получить относительно большую разницу при титровании в слепом опыте и с испытуемой навеской; 3) для приготовления р-ров щелочи предпочтительно применять *н*-пропиловый, *н*-бутиловый и *н*-амиловый спирты, диэтиленгликоль; 4) при применении этих спиртов вести омыление в течение 1 часа. Г. Фрид

22906. **Измерение теплового расширения восков. Розенберг, Броц** (Beitrag zur Messung der Wärme-Ausdehnung von Wachsen. **Rosenberg G. Frhr., Brotz W.**), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 8, 589—594 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указывается, что в области литья, пропитывания и точного моделирования величина объемного расширения восков является основным показателем. Описан сконструированный авторами дилатометр (даны рис.) и подробно изложена методика работы. Аппарат измеряет объемное расширение (сжатие) восков в широком интервале т-р (20—120°). Рабочая жидкость — ртуть. Плотность воска определяется методом взвешенного состояния в жидкости. Увеличение или уменьшение плотности жидкости до плотности воска достигается добавлением р-ра соли или метанола. Частицы воска должны иметь размеры 0,1—2 *мм*. Расплавление воска производится под вакуумом. Приведены таблицы расширения (сжатия) воска через каждые 5° от 20 до 110° и от 110 до 20°. Даны дилатометрич. кривые. Г. Шураев

22907. **Немецкая промышленность мыл и моющих средств за 1955 г. Маннек** (Die deutsche Seifen- und Waschmittel-Industrie im Jahre 1955. **Manneck H.**), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1956, 82, № 3, 51—52 (нем.)

Дана качеств. характеристика мыловаренной продукции, активных моющих, дезинфицирующих и дезодорирующих добавок и пр. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 8500; 1957; 52866. Г. Ш.

22908. **I. Мыла. II. Получение мыл из нефти. Матяс** (I. O saponátoch. II. Príprava saponátov z ropy. **Mat'aš Michal**), Chem. průmysl, 1955, 5, № 7, 284—285; № 9, 376—378 (словацк.)

22909. **Мыла и другие моющие средства. Микиель** (Sapuni i druga sredstva za održavanje čistoće. **Mikijelj Duro L.**), Nova trgovina, 1957, 10, № 4, 263—268 (сербо-хорв.)

22910. **Быстрое определение ортокремневой кислоты в мыле. Богман** (Snelle bepaling van het kiezelzuurgehalte van zeep. **Boogman J.**), Olien, vetten en zeep, 1955, 39, № 18, 271—273 (гол.)

22911. **Промышленность синтетических моющих средств за рубежом и в СССР. Петров А. Д.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 1—4

22912. **Номенклатура поверхностноактивных веществ. Стас, Лонуа, Верхегген** (Contribution à la nomenclature des agents tensio-actifs. **Stas, Mme, Launoit J. de, Verheggen G.**), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 6, 683—695 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

22913. **Применение поверхностноактивных веществ в производстве волокон. Танака** (繊維工業における界面活性剤. 田中豊), 帝人タイムス, Тэйдзин таймусу, 1957, 27, № 6, 2—6 (японск.)

22914. **Неионные поверхностноактивные вещества. Часть I. Растворимость хлорксиленола в водных растворах моноцетилового эфира полиэтиленгликоля 1000. Малли, Меткаф** (Non-ionic surface-active agents. Part I. The solubility of chloroxylenol in aqueous solutions of polyethylene glycol 1000 monocetyl ether. **Mulley B. A., Metcalf A. D.**), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 10, 774—779. Discuss., 777—780 (англ.)

Приведена кривая растворимости хлорксиленола (I) в водн. р-рах моноцетилового эфира полиэтиленгликоля 1000 (II) при 20°. Повышенная растворимость I обусловлена его вхождением в мицеллы. Кривая показывает, что растворимость I прямо пропорциональна конц-ии II и что предел растворимости достигается при мол. соотношении I : II $\sim$ 1 : 9 : 1. Установлено на основании УФ-спектра поглощения I в циклогексане и в II, что водородные связи образуются между группами OH фенола и эфирными цепями II. Предполагается, что выпадение в осадок образованного водородными связями комплекса I, II и воды на пределе растворимости обусловлено снижением гидрофильности мицеллы. Л. Михельсон

22915. **Современные моющие средства на основе алкиларилсульфонатов. Кыслингер** (Novodobé prací prostředky na basi alkylarylsulfonátů. **Kyslinger Vladimír**), Textil, 1956, 11, № 2, 51—53 (чешск.)

22916. **Моющие средства для шерсти. Пастернак** (Środki do prania wełny. **Pasternak H.**), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 273 (польск.)

К смеси кокосового масла и глицерина, залитой в реактор, добавляется при 45—50° малыми порциями конц. H_2SO_4 при быстром перемешивании содержимого реактора в течение 4—5 час. При этом происхо-

дит этерификация масла с одновременным сульфированием полученных эфиров. Кислый продукт сульфирования малыми порциями вливается в 30%-ный р-р NaOH. Во время щел. обработки (при ⩽30°), проводится энергичное перемешивание содержимого реактора, а также интенсивное охлаждение. pH обработанного продукта доводится до ~ 7. Полученный продукт содержит ~ 24% активного в-ва. Синтезированное моющее средство применяется как в жидком, так и в порошкообразном виде (при смешении с сухим Na_2SO_4). Указывается на возможность применения этого моющего средства в качестве компонента зубной пасты. М. Рейбах

22917. **Детергенты, основанные на гидрогенизированном растительном масле. Сатковский, Беннет** (Detergents based on tall oil. Satkowski W. B., Bennet W. B.), Saop and Chem. Specialties, 1957, 33, № 7, 37—39 (англ.)

Приводятся хим. и физ. свойства конденсатов гидрогенизированного растительного масла с окисью этилена, являющихся поверхностноактивными в-вами неионного типа. Отмечаются хорошая моющая способность, небольшое пенообразование, слабые смачивающие и хорошие эмульгирующие (систем ароматич. р-рители — хлорированные углеводороды) свойства, а также невысокая стоимость этих конденсатов; перечислены случаи их применения. А. Вавилова

22918. **Этилендиаминотетрауксусная кислота. Маури** (El EDTA. Mauri Luis), Textil. Supl. téch. y inform., 1957, 3, № 158, 13—15 (исп.)

Описано применение этилендиаминотетрауксусной к-ты в крашении, текстильной пром-сти и в печати. Приведен ряд моющих смесей, в состав которых она входит. Начало см. РЖХим, 1957, 52318. И. Гонсалес

22919. **Наполнители синтетических моющих средств. Джоши** (Builders for synthetic detergents. Joshi R. G.), Bombay Technologist, 1957, 7, Febr., 118—121 (англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. Ф. Н.

22920. **Моющее действие смесей алкилбензоилсульфонатов и мыла. Профиц** (Ueber Waschkraft einiger Alkylbenzol-sulfonate-Seife Kombinationen Profic Jan), Olii miner, grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 5, 230—231 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Опытные стирки искусственно загрязненной хлопчатобумажной ткани в дистил. и в жесткой (10° нем.) воде (в лаундерометре при 70° и конц-ии смеси алкилбензолсульфоната (I) и мыла 0,5%) показали, что в дистил. воде наблюдается только очень небольшое взаимное влияние I и мыла, но имеется минимум при более низком содержании I в смеси и максимум при более высоком содержании I. Влияние добавленной щелочи (кальцинированная сода 5 *г/л* и силикат 0,5 *г/л*) очень мало, даже наблюдается слабое отрицательное действие. Моющая способность смесей, которые содержали мыла эруковой к-ты, ниже, чем смеси с мылом из животного жира и кокосового масла. В жесткой воде минимум и максимум, а также влияние щелочей выражены слабее, чем в дистил. воде. Ф. Неволин

22921. **Изучение поведения загрязнений по отношению к текстильным изделиям из синтетических волокон. Ольденрот** (Untersuchung über das Verhalten von Wäscheschmutz gegenüber Textilerzeugnissen aus Chemiefasern auf Synthesebasis. Oldenroth O.), Wäscherei — Techn. und — Chem., 1957, 10, № 6, 431—434, 436 (нем.)

Приведен анализ загрязнений, извлеченных из нижних сорочек и наволочек. Состав загрязнений (в %) сорочек: жир 7,1, мочевина 5,0, белковые в-ва 21,3, NaCl 18,3, остаток после прокаливания (в пересчете на $CaCO_3$) 22,5; наволочек: жир 18,3, мочевина 0,8, белковые в-ва 48,0, NaCl 3,4, остаток после прокаливания 19,3. Подопытные ткани загрязнялись смесью шерстяного жира с уличной пылью, растворенной в тетрахлорэтилене, и затем после удаления р-рителя обрабатывались р-ром NaCl. Показано, что нейтр. р-ром алкилсульфата жирсодержащие пигментные загрязнения вымываются неудовлетворительно. Р-р смеси алкилсульфата и щелочи стирает лучше, но наилучшие результаты дают р-ры мыла со щелочами при проведении стирок при 60°. Повышение т-ры до 90° не оказывает существенного влияния. Ф. Неволин

22922. **Выбор фона для определения моющей способности. Стивенс, Браун** (Choice of background for detergent efficiency evaluation. Stephens D. W., Brown C. B.), ASTM Bull., 1956, № 214, 45—46; Text. Manufacturer, 1956, 82, № 981, 478—479 (англ.)

Обсуждается влияние фона при фотометрировании образцов исходной, загрязненной и выстиранной ткани на результаты определения моющей способности. Для стандартизации метода определения моющей способности рекомендуется белый фон. Ф. Неволин

22923. **Применение органических ионообменивающих веществ при анализе продажных образцов неизвестного состава. Винтершейдт** (Die Anwendung organischer Ionenaustauscher bei der Untersuchung von Handelsmustern unbekannter Zusammensetzung. Winterscheidt Horst), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 13, 361—367; № 14, 392—393 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается применение органич. ионообменивающих в-в для анализа продуктов неизвестного состава. Приведены примеры применения этого метода для анализа детергентов, азотсодержащих в-в и поверхностноактивных соединений фосфора. Г. Шураев

22924. **Выделение и определение ионообменным методом неионных поверхностноактивных веществ. Уикс, Гинн, Бейкер** (Isolation and determination by ion exchange technique of nonionic surfactants. Weeks Lloyd E., Ginn Martin E., Baker Charles E.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 8, 47—50, 113, 115 (англ.)

Определяли гравиметрически неионную часть смеси поверхностноактивных в-в (ПВ), сорбируя ионные ПВ из водн. р-ра этилового спирта на ионообменных смолах, причем сначала удаляли анионы сорбцией на основной анионообменной смоле, а затем катионы — сорбцией на кислотной катионообменной смоле. Приводятся результаты анализов большого кол-ва ПВ. Метод показал достаточную точность и воспроизводимость и, как указано, может быть использован для практич. анализов. А. Вавилова

22925. **Очистка и дезинфекция. Тиман** (Reinigen en desinfecteren. Tieman G. W.), Olien, vetten en zeep., 1955, 39, № 4, 60—62; № 5, 71 (гол.)

Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1957, 67683. Э. Т.

22926. **Моющие средства для механической мойки молочной посуды. Истгор, Хорберг, Гуннерсен, Буэ** (Yaskemidler for mekanisk vask av melkeflasker. Ystgaard Ole M., Haarberg Kåre, Gundersen Knut, Bue William), Meieriposten, 1955, 44, № 23, 479—489; № 24, 501—508; № 26, 565—574; № 27, 594—597; № 28, 610—615; № 29, 636—644; № 30, 653—659 (норв.; рез. англ.)

22927 П. **Аппарат для экстракции масла из масличного сырья** (Appareil pour l'extraction de l'huile à partir d'oléagineux) [Socam]. Франц. пат. 1122150, 3.09.56

Патентуемый аппарат предназначается для извлечения масла из вязкой массы, образованной масличным сырьем, напр. оливками после удаления из них косточек. Он состоит из ванны, в нижней части которой вместо дна прикреплена перфорированная корзина, несущая на себе фильтровальное полотно. На горизонтальном валу, проходящем вдоль всей ванны, вращается устройство для перемешивания массы, состоящее из ряда спиральных лопастей, расположение которых показано на схематич. чертеже, приведенном в патенте.

А. Емельянов

22928 П. **Усовершенствования рафинации растительных масел** (Perfectionnements apporés au raffinage d'huiles végétales) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Франц. пат. 1116454, 8.05.56

Рафинацию масел (соевого, хлопкового, льняного, арахисового, кукурузного и др.) проводят последовательно ангидридами к-т (уксусной, пропионовой, масляной, малеиновой, янтарной) в кол-ве 0,05% к весу масла, после чего масло смешивают с водой (в кол-ве 1,5% к весу масла) при 40—100° в течение 5 мин. Дезодорируют масло водяным паром при повышенных т-ре и давлении и собирают дистиллят, содержащий жирные в-ва, отогнанные с паром. Масло отбеливается до дезодорации. Пример. Смешивают 22,5 г холодной воды с 2 г $(CH_3CO)_2O$ и добавляют к 1500 г неочищ. соевого масла, полученного экстрагированием. Смесь перемешивают и выдерживают при 60° в течение 20 мин., затем центрифугируют и получают масло, не дающее мути по пробе Гарднера.

А. Емельянов

22929 П. **Процесс и устройство для нейтрализации жирных масел** (Procédé et dispositif pour la neutralisation d'huiles grasses) [Aktiebolaget Separator]. Франц. пат. 1121350, 8.08.56

Приводится описание и чертеж устройства, в котором нейтр-цию жирных масел проводят водн. р-ром щелочи. Масло и р-р вводят отдельно при 90—100° во вращающуюся камеру аппарата для центрифугирования; в аппарате происходит разделение нейтрализованного масла и мыла в течение ~0,5 сек. (предпочтительнее ⩽0,1 сек.). Пример. Нейтрализуют пальмовое масло с содержанием 3,5% свободных жирных к-т 4,5 н. щелочью. После сепарации потери рафинации составляют 5,0%, нейтрализованное масло содержит 0,05% свободных жирных к-т.

А. Емельянов

22930 П. **Антиокислители для жиров и масел.** Главачек (Antioxidants for fats and oils. Hlavacek Robert J.) [Swift & Co.]. Канадск. пат. 513804, 14.06.55

Способ предупреждения возврата окраски жирных в-в (Ж), обесцвеченных обработкой (напр., противоточной) ожиженными углеводородами (в нормальных условиях газообразными), состоит в добавлении к Ж в жидком состоянии небольшого кол-ва фосфорноватистой к-ты (I), напр. 0,3—1,0 вес.%. Добавлять I можно до обесцвечивания Ж, причем обработанные таким образом Ж выдерживают ⩾1 часа при повышенной т-ре (82—93°) до обесцвечивания.

А. Равикович

22931 П. **Метод обработки смесей ненасыщенных масел с водой и аппаратура для этого.** Таунсенд (Method of treating aqueous liquors containing unsaturated oils and apparatus therefor. Townsend Ch.) [Protamin, Ltd]. Англ. пат. 738746, 19.10.55

Патентуется метод электролитич. гидрогенизации ненасыщ. масел, находящихся в смеси с водой. Напр., жидкость, полученная в качестве отхода после обработки паром морских животных и рыб, проводят через систему никелевых труб, в которых помещены катоды в виде стержней из цинка, марганца, никеля, железа или стали. Для перемешивания жидкости на внутренних стенках деталей, соединяющих трубы между собой, делается геликоидальная нарезка или монтируются мешалки (приведена схема). При прохождении жидкости по трубам, выполняющим роль анодов, масло гидрируется водородом, образующимся на катодах, и превращается в твердый жир. Перед обработкой рекомендуется добавлять протеолитич. ферменты для разрушения белков. После гидрогенизации жидкость может быть сконцентрирована до пасты или распылена и высушена. При применении переменного тока пользуются никелевыми катодами.

К. Беляева

22932 П. **Приготовление светлых рафинированных восков с высоким содержанием монтановой кислоты.** Престинг, Вальтер (Herstellung von hellen Wachraffinaten mit hohem Montansäuregehalt. Presting Willi, Walther Gerhard). Пат. ГДР 11873, 23.07.56

Способ изготовления светлого рафинированного воска с высоким содержанием монтановой к-ты из неочищ., содержащего смолы, горного воска заключается в обработке смеси его (>60%) с парафином (<40%) посредством HNO_3 при ~100° и в присутствии H_2SO_4 или H_3PO_4 (<5%). При такой обработке смолы окисляются и выпадают в осадок. Свободный от смолы продукт рафинируют общеизвестным способом посредством H_2SO_4. Полученный рафинат растворяют при кипячении с обратным холодильником в бензине, р-р медленно охлаждают при размешивании при ~20°, в результате чего свободные к-ты и воск выкристаллизовываются, а парафин остается в р-ре. Пример: сплавляют 80 ч. неочищ. горного воска с 20 ч. парафина, т. пл. 50—52°, при т-ре ~98° и при перемешивании прибавляют 1 ч. 70%-ной H_2SO_4 и затем в течение 4 час. постепенно прибавляют 66 ч. 40%-ной HNO_3. Т-ру при этом постепенно повышают до 100°. Расплавленный воск легко освобождается от кислой смолы, выделяющейся на дне сосуда. Получают ~84 ч. воскового рафината; его нагревают до 120° и добавляют при постепенном повышении т-ры до 190° и размешивании в течение 3 час. 40 ч. конц. H_2SO_4. Проба свободного от минер. к-ты рафината имеет кислотное число (КЧ) 73 и число омыления (ЧО) 102. Полученный рафинат, включая кислый гудрон, растворяют теперь в 300 ч. бензина, т. кип. 80—110°, при перемешивании и нагревании с обратным холодильником, затем охлаждают в течение 8 час. до 20°. Отделяют бензиновый слой. После отгонки бензина остается 29,5 ч. смеси, состоящей главным образом, из парафина и небольшого кол-ва низших к-т и их эфиров, представляющих собой мягкое желтоватого цвета воскообразное в-во, которое применяют вместо парафина при обработке следующей партии горного воска. 31,5 ч. выделившегося в осадок твердого воска, не отделяя от него образовавшегося кислого гудрона, обрабатывают при 80° 250 ч. бензина и полученный р-р при кипении обрабатывают в течение 2 часов в 5 ч. отбельной земли и 4 ч. угля. После фильтрации и испарения бензина получают 30,5 ч. белого с желтым оттенком твердого воска, имеющего КЧ 90 и ЧО 115, т-ру затвердевания 80° и т. капл. 83°. В других примерах указано, что к HNO_3 при окислении смолистых примесей вместо H_2SO_4 может быть прибавлена H_3PO_4.

А. Зеленецкая

22933 П. **Защита препаратов воска от окисления.** Робинсон (Wax composition inhibited from oxidative deterioration. Robinson Harry R.) [The Texas Co.]. Пат. США 2744834, 8.05.56

Способ предохранения восков от окислительной порчи путем добавления к ним $10^{-7} - 3 \cdot 10^{-6}$ вес. ч. антиоксиданта, получаемого экстракцией зеленых частей растений (предпочтительно альфальфы) и со-

держащего 15—25% растворимого в масле хлорофилла, 25—35% растительного масла, 10—25% воска типа сложных эфиров, 5—15% фосфолипидов и 5—10% каротиноидов. Антиоксидант получают экстракцией сухого растения смесью углеводородного р-рителя (40—90%) и кетона или спирта (10—60%), содержащего до 6 атомов С (напр., ацетона, метилэтилкетона, метилбутилкетона, этилового спирта, изопропилового спирта) при ~20—95°. Получаемый в виде масла (после отгонки р-рителя в вакууме) антиоксидант растворяют в углеводородном р-рителе (напр., гептане) в кол-ве 1—3% и р-р добавляют при размешивании к расплавленному воску при 60—70°. Стабилизированные таким способом препараты воска устойчивы при 95—120°. А. Травин

22934 П. Изготовление свечей, сохраняющих твердость в тропиках. Любен, Коллинг (Verfahren zur Herstellung tropenfester Kerzen. Lüben Robert, Kolling Helmut) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 947820, 23.08.56

В качестве исходного материала предложено применять плиточный парафин (I) с т. затв. 56—62°, содержащий 5—15% (лучше 10—12%) кипящего > 460° твердого воскообразного в-ва (II), полученного при каталитич. гидрировании по Фишеру — Тропшу. Можно также I смешивать с 50—200% (лучше 100%) парафиновой фракции с т. затв. 68—75°, полученной обезмасливанием II. Пример. 90 *г* свободного от масла, очищ. I с т. затв. 58° сплавляют вместе с 10 *г* очищ. II с т. затв. 96,5°. Из полученного плава изготавливают 25-*мм* свечи, сгорающие без стекания капель и сгибающиеся при 43,3° из вертикального положения в одну сторону за 3 часа лишь на 6°. М. Энглин

22935 П. Способ нанесения надписей и рисунков на формованные изделия из пластичных масс, например на куски мыла. Штёссер (Verfahren zum Bedrucken und Bebildern von Formstücken aus plastischen Massen, z. B. von Seifenstücken. Stoesser Kurt von) [Dalli — Werke Mäurer & Wirtz]. Пат. ФРГ 947102, 9.08.56

Надписи или рисунки наносят на заготовки призматич. или цилиндрич. формы, которые после некоторой подсушки прессуют для окончательного формования, причем изделия получают в форме шаров, подушек или эллипсоидов. Применяемые для нанесения надписей или рисунков переводные картинки, клише или штампы в случае необходимости содержат также искажения, чтобы рисунки или надписи после окончательного формования получались нормальными. М. Альбам

22936 П. Процесс и аппарат для повышения вязкости и растворимости в воде пластичных материалов (Process and apparatus for increasing the viscosity and water — solubility of plastic materials) [Micro Processing Equipment, Inc.]. Англ. пат. 727646, 6.04.55

Вязкость и растворимость в воде пластичных материалов, содержащих кристаллич. фазу (напр., мыло и синтетич. моющие средства, напр., сульфированные моноглицериды), может быть увеличена продавливанием твердого пластичного материала через зону сдвига и уплотнения, состоящую из двух стенок с расстоянием между ними ≤0,4 *мм*. Сдвиг и уплотнение пластичного материала происходит в результате относительного движения этих стенок в направлении их длины. Давление, оказываемое на пластичный материал при входе в эту зону, достаточно для полного заполнения зоны, т-ра же поддерживается на уровне ниже т-ры плавления. Конструктивно зоны сдвига и уплотнения оформлены в виде двух металлич. щелевых устройств (коробок), через которые проходит металлич. лента, огибающая два шкива, так что расстояние между лентой и стенками щели не превышает 0,4 *мм*. Это устройство оснащено питательными шнеками, ножами для снятия с ленты приставшего материала. К описанию приложены два чертежа. Е. Хургин

22937 П. Азотсодержащий замедлитель потускнения в моющей смеси. Сильвестер (Nitrogen-containing tarnish inhibitors in detergent compositions. Sylvester Herbert Smith) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. США 2731420, 14.02.56

Для предотвращения потускнения медных поверхностей при действии на них моющих смесей, состоящих из полифосфатов и синтетич. моющих средств (алкиларилсульфонаты), к смесям добавляют ~0,5—5 вес.% азотсодержащих соединений (гидроокись аммония, диаммонийфосфат, нитрат аммония, сульфат аммония, этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, таурин, метилтаурин, глицин, моноэтаноламин, 2-аминоэтилсерная к-та и др.). Пример. 20 *мл* 1%-ного водн. р-ра моющего средства, состоящего (в %) из 35 натрийдодецилбензолсульфоната, 40 триполифосфата Na, 3 силиката Na, 0,8 карбоксиметилцеллюлозы, 0,06 оптич. отбеливающего средства (бланкофор MV1) и сульфата натрия, помещают в 30 *мл* мензурку, погруженную в горячую баню. После достижения т-ры ~50° в р-р опускают полоску предварительно отшлифованного германского серебра (белый металл, ~18% никеля, 65% меди, 17% цинка). На поверхности металла возникает темное окрашивание. Добавление к р-ру моющей смеси азотсодержащего соединения предотвращает окрашивание. Е. Киселева

22938 П. Метод обработки белков хлорангидридами кислот (Method for reacting fatty acid chlorides with proteins) [Armour & Co.]. Англ. пат. 736584, 14.09.55

Моющую композицию предложено готовить из продукта, полученного обработкой окислителем гидролизованных белков с последующим взаимодействием их с галоидангидридами жирных к-т. Пример. Копыта крупного рогатого скота кипятят с водн. р-ром NaOH и затем последовательно обрабатывают H_2O_2 и хлорангидридом лауриновой к-ты. После этого добавляют NaCl или Na_2SO_4 и р-р высушивают. Вместо хлорангидрида лауриновой к-ты можно применять хлорангидриды пальмитиновой, олеиновой, стеариновой к-т, а вместо копыт — кровь, волосы, соевый белок; кроме указанных выше солей можно применять фосфаты, карбонат и силикат натрия. Ф. Неволин

22939 П. Процесс выделения сульфонатов. Дункан, Гатри (Procédé de séparation des sulfonates. Dunoan Gordon W., Guthrie Donald A.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1107535, 3.01.56

Патентуется способ выделения сульфонатов, заключающийся в обработке углеводородных (гексан, петр. эф., керосин, газойль и др.) р-ров сульфонатов полиоксисоединениями (глицерин, этиленгликоль, пропиленгликоль), которые образуют с сульфонатами нерастворимые комплексные соединения. Последние отделяют от р-рителя центрифугированием, а затем разлагают водой или дистилляцией полиоксисоединения. Пример. К 3%-ному р-ру сульфоната кальция прибавляют этиленгликоль (примерно 7 молей гликоля на 1 моль Са-соли). Полученную смесь перемешивают в течение 10 мин. при обычной т-ре. Смесь оставляют на сутки, после чего на дне выпадает красноватый смолообразный осадок. Его отделяют и отгоняют этиленгликоль нагреванием в атмосфере азота при нормальном давлении. Са-соль сульфоната получается в виде тяжелой смолообразной массы. Ф. Неволин

22940 П. **Средства очистки для применения в автоматических промышленных очистных сооружениях.** Вебер (Reinigungsmittel zur Verwendung in automatischen industriellen Reinigungsanlagen. Weber Jacob). Пат. ГДР 11725, 5.06.56

Рекомендуется для предотвращения пенообразования при применении поверхностноактивных в-в в автоматич. промышленных очистных сооружениях добавление р-ров неионогенных оксиалкилированных алкилфенолов (*изо*-октилфенолполигликолевого эфира и т. п.). П. Кандзас

См. также: Св-ва триглицеридов пищевых жиров 23149. Структура глицеридов масла какао и свиного сала 21635. Испытание дрожжей для произ-ва глицерина 8564Бх. Гигиена труда в произ-ве синтетич. жирных к-т 21955. История 20261, 20263—20268

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

22941. **Сорбит.** Йонген (Sorbit. Jongen F. K. G. P.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 15, 592—594 (нем.)

Распространение в природе, метод произ-ва, физ.-хим. свойства, физиологич. значение, области применения и торговые сорта *d*-сорбита. Н. Гарденин

22942. **К вопросу об упорядочении технической терминологии.** Зеликман И. Ф., Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 11—12

См. РЖХим, 1957, 78590. М. Г.

22943. **Кристаллизация сахарозы из низкодоброкачественных сиропов.** Фостер, Дейвис, Сокхилл (Crystallization in low purity syrups. Foster D. H., Davies G. H., Sockhill B. D.), Sugar J., 1957, 20, № 2, 27—31 (англ.)

Опыты по кристаллизации сахарозы из низкодоброкачественных р-ров (меласса с доброкачественностью 46,9—53,5 ед.) и искусств. смесей (фруктоза, глюкоза, тирозин, аспарагиновая к-та) позволили установить влияние отдельных несахаристых в-в на скорость кристаллизации. Расчет величин скорости кристаллизации сахарозы производился на основе изменения во времени содержания сухих в-в в маточном р-ре при кристаллизации сахарозы в течение до 5 суток. при 25 и 40°. Г. Бенин

22944. **Наблюдения в производстве 1956/57 г.** Шнейдер (Aus der Kampagne 1956/57. Schneider F.), Zucker, 1957, **10**, № 16, 352—357 (нем.)

Описаны мероприятия по борьбе с бактериальной зараженностью в произ-ве. Рассмотрены конструктивные изменения в непрерывнодействующих диффузионных аппаратах фирм BMA, Buckau, Oppermann & Deichmann, установленных к этому сезону на ряде з-дов. Приведены схемы и описание двухступенчатых, гидроциклонных установок для отделения песка от известкового молока и шлама из сока 2-ой сатурации. Потери извести составляют 0,03% от веса свеклы. Сок, прошедший через гидроциклоны, требует дополнительной фильтрации для удаления оставшейся извести (0,004% CaO). Кратко описана ионообменная установка для обработки зеленой патоки перед ее уваркой на утфель последней кристаллизации. Замена ~20% ионов щел. металлов на $Mg^{\cdot\cdot}$ увеличивает выход сахара на 0,2—0,3% от веса свеклы, при одновременном снижении доброкачественности мелассы на 3—4 ед. Описан процесс для брикетирования сухих: свекольной резки, жома и ботвы. Влажность брикетов 12—14%, их насыпной объем составляет 40% от объема материала до прессования. Н. Гарденин

22945. **Уменьшение содержания золы в рафинированном сахаре.** Лопес-Онья (Ash reduction in refined sugars. Lopez-Ona J. M., Jr), Sugar J., 1957, 20, № 3, 53, 55—56, 58 (англ.)

На рафинадных з-дах, перерабатывающих сахар-сырец, для снижения содержания золы в рафинированном сахаре < 0,012% рекомендуется применять на дефекации, кроме CaO, также и каустич. соду с таким расчетом, чтобы очищ. сок имел pH 6,8—7,2. Г. Бенин

22946. **О вязкости рафинадных паток.** Зеликман И. Ф., Абдуллаев Т. А., Докл. АН УзССР, 1956, № 12, 29—33

Исследованы 8 образцов рафинадных паток 6 з-дов. Полученные результаты сопоставлены с имеющимися ур-ниями и номограммами зависимости вязкости и конц-ии. Выяснено, что вязкости паток выше вязкости меласс и поэтому средний Бр. нормальных рафинадных паток на ~1° Бр. ниже Бр. меласс установленного для таких же условий. М. Гарденин

22947. **Применение версена в сахарной промышленности.** Рамая (Use of versene in sugar industry. Ramaiah N. A.), Indian Sugar, 1957, 7, № 1, 43, 45—47, 49 (англ.)

Обзор применения версена (этилендиаминтетрауксусная к-та) для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} в соках, при определении редуцирующих в-в для устранения ошибки при поляризации сахарных р-ров в присутствии уксуснокислого свинца, для удаления накипи, при стирке фильтр-прессного холста. Библ. 32 назв. Г. Бенин

22948. **Электролитическое получение глюконата.** Менон (Electrolytic preparation of gluconate. Menon V. Sarada), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 2, 31—33 (англ.)

Получение глюконата кальция из сахарсодержащих продуктов. Библ. 10 назв. Г. Бенин

22949. **Из исследований способов очистки известкового молока.** Годвод, Заремба, Гащинский (Z badań nad sposobami oczyszczania mleka wapiennego. Godwod Stanisław, Zaręba Zbigniew, Haszczyński Janusz), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 12, 310—313 (польск.)

Рассмотрены применяемые методы очистки известкового молока (ИМ). Сравнивается эффект очистки ИМ на двух з-дах, имеющих вибраторы (В), и в двух — декантаторы (Д). Установлено, что лучшие результаты дают В, занимающие меньше места, чем Д; недостатком В является быстрый износ сетки, продолжительность работы которой в среднем ~2 недель. Эффект очистки зависит от применяемой на В плотности сетки. Предлагается после отделения непрогашенной извести в аппарате Микка обрабатывать ИМ на В, а после процеживания направлять в бак с мешалкой, из которого насосом подавать на дефекацию. M. Brzeski

22950. **Количественное определение углеводов в продуктах сахарного производства методом бумажной распределительной хроматографии.** Бенин Г. С., Дербенцева Н. А., Сахарная пром-сть, 1957, № 9, 58—61

На основе анализа нескольких известных методов разработан колич. метод, заключающийся в извлечении из хроматограмм различных сахаров водн. экстракцией, обработкой вытяжки р-ром антрона в конц. H_2SO_4 и установлении интенсивности окраски вытяжки электрофотоколориметром ФЭК-М. Полученное значение оптич. плотности р-ра пересчитывается на конц-ию в нем определяемого углевода по калибровочным кривым. Испытываемые паточные р-ры разбавляют водой до содержания 21—23% сухих в-в и наносят каплями по 0,002 *мл* на хроматографич. бумагу в двух точках (одна контрольная). Р-рителем

служит смесь *н*-бутанола, этанола и воды (7 : 3 : 2). Хроматограмму развивают по способу нисходящего движения в течение 36—48 час. Проявлением (спирт. р-ром α-нафтола) контрольной пробы определяют место расположение пятна определяемого углевода на хроматограмме. Вырезанные полоски, содержащие пятно в стаканчике, экстрагируют определенным объемом дистилл. воды, встряхивая 30 мин. 2 *мл* отфильтрованной вытяжки смешивают с 2 *мл* антронового реагента (0,2%-ного р-ра антрона в конц. H_2SO_4) в пробирке диам. 1,5 *см*, высотой 12 *см*, нагревают на водяной бане до 90°, быстро охлаждают и определяют ее оптич. плотность, которую пересчитывают на конц-ию углевода по контрольной кривой. Установлено хорошее совпадение параллельных определений, что подтверждает возможность использования метода для относительно быстрого определения как рафинозы, так и других углеводов в продуктах сахарного произ-ва. М. Гарденин

22951. **Быстрое хроматографическое определение рафинозы в кормовой патоке. Силина Н. П.**, Сахарная пром-сть, 1956, № 8, 41—45

Разработан метод доступный для заводских лабораторий, позволяющий провадить колич. определения. Кружок диам. 9—15 *см* расчерчивают на сектора (напр. 8), в центре окружность диам. 20 *мм*. В отверстие, сделанное в центре, вставляют фитиль из фильтровальной бумаги. Кружок помещают на чашку Петри, в которой стоит чашка с р-рителем. Кружок должен быть больше чашки и его покрывают крышкой диаметром большим чашки. После разделения кружок сушат при 90° и проявляют; сушат при ~20° несколько минут и при 90° 3—5 мин., проявляют и немедленно рассматривают против света, сравнивая интенсивность окраски пятен рафинозы патоки и контрольных смесей. Р-ры исследуемой патоки и контрольный должны иметь 20 *г* сухих в-в в 100 *мл*. Контрольный р-р (сахароза, рафиноза KCl) должны иметь доброкачественность 60 ед. Объем капли 0,001 *мл*. Р-ритель: *н*-пропанол, этиленацетат и вода (7 : 1 : 2) или *н*-бутанол, уксусная к-та и вода (65 : 5 : 30). Проявитель 1%-ный р-р α-нафтола в спирте, разведенный перед проявлением ледяной H_3PO_4 (1 : 10). Анализ рафинозы занимает 2,5—3 часа, а при наличии кестозы 5 час. М. Гарденин

22952. **Сахароскоп. Шибко Н. А.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 35—36

Описание прибора, монтируемого на вакуум-аппарате, для непрерывного наблюдения на светящемся экране за ростом кристаллов при варке утфеля. М. Г.

22953. **Опрыскивание листьев сахарного тростника инвертированной мелассой как средство улучшения качества сока. I. Рао, Рао** (Foliar sprayig of «inverted» molasses as a means of improving juice quality — I. Rao N. V. Mohan, Rao G. Narasimha), Indian Sugar, 1957, 7, № 4, 277, 279 (англ.)

Опрыскивание за месяц до уборки р-ром, содержащим глюкозу, сахарозу или инвертированную мелассу, увеличило содержание сахара и доброкачественность сока. Г. Бенин

22954. **Определение урожая тростника. Лал** (Cane yield analysis. Lal Cirdhari), Indian Sugar, 1957, 7, № 1, 57—60 (англ.)

Описан метод выбора пробных участков и определение урожая тростника и сахара с 1 *га*. Г. Бенин

22955. **Ошибка при поляризации тростникового сахара-сырца при осветлении уксуснокислым свинцом. Деккер** (The lead error in the polarisation of raw cane sugar. Dekker K. Douwes), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 7, 543 (англ.)

Сообщается, что поправки к показаниям поляриметра при применении уксуснокислого свинца для осветления р-ров сахара-сырца, предложенные английским национальным комитетом Международной комиссии по единообразным методам исследования сахаросодержащих продуктов, не совпадают с величинами поправок, полученных при анализе сахара-сырца в Австралии, и что этот вопрос подлежит дальнейшему уточнению. Г. Бенин

22956. **Исследования мелассы тростниковосахарного производства. Гомис-ди-Фария, Фигейреду, Рауль, Кейрус-Арожу** (Estudos sôbre os melacos de canas. Gomes de Faria, Figueiredo Nilza H., Raoul Waldemar, Queiroz Araujo Nancy de), Rev. brasil. quím., 1957, 43, № 258, 340, 342, 344, 346, 348, 350, 352, 354, 356, 358, 360 (порт.)

Исследованы образцы мелассы бразильских з-дов тростникового сахара. Найдено: истинная доброкачественность — 37,61 (31,16—58,68); кажущаяся — 32,46 (31,14—51,14); зольность 9,60 (5,89—13,72) %; редуцирующих сахаров — 17,67 (9,67—26—25) %; общего сахара — (по инвертированному) 56,94 (48,74—65—92) %; азот — 0,56 (0,30—0,76) %. К. Герцфельд

22957. **Центрифуга периодического действия с автоматическим управлением. Фрикке** — (Die programmgesteuerte Zentrifuge. Fricke Paul), Zucker, 1957, 10, № 17, 391—392 (нем.)

Описано автоматизированное устройство для подачи утфеля в корзину центрифуги сжатым воздухом, состоящее из герметического бункера и сообщенного с ним утфелераспределителя. Такое устройство увеличило среднюю производительность центрифуги с 500 до 600—700 *кг/час* тростникового сахара. Н. Гарденин

22958. **Непрерывная фильтрация сатурационного сока в сахарной промышленности. Лорян** (Proces continuu la filtrarea zemurilor de carbonatație în industria zahărului. Lorean M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 5, 3—4 (рум.)

Описана установка непрерывной фильтрации сатурационного сока, имеющая на каждые 1000 *т* ежесуточно перерабатываемой сахарной свеклы один грязесгуститель (длина 2,6 *м*, диам. 5,5 *м*, площадь 104 $м^2$) и один вращающийся вакуумфильтр типа Eimco (диам. 2,4 *м*, длина 1,2 *м* и площадь 33 $м^2$). Грязесгуститель доводит уд. вес осадка до 1,2 и объем до 15% кол-ва сатурационного сока. Расход воды 6 *л* на 100 *кг* свеклы. Качество фильтрации одинаково с фильтрпрессами. А. Марин

22959. **Выпарные аппараты специального назначения. Часть I. Перк** (Evaporator vessels of special design. Part I. Perk Chs. G. M.), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 7, 549—552 (англ.)

Рассмотрены типы выпарных станций (трех, четырех и 5-корпусных), работающих под разрежением и давлением, и области их применения в тростниково-сахарной пром-сти. Детально описаны аппараты системы Кестнера. Г. Бенин

22960. **Пропарка вакуум-аппаратов второго продукта при закрытом шибере. Софронюк Л. П.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 8, 44—45

Сравнительные испытания показали, что пропаривание при закрытом шибере ускоряет процесс пропаривания и уменьшает расход пара; подогрев вакуум-аппарата и то, что пропарка имеет более высокую доброкачественность, чем зеленая патока, благоприятно отражается на первоначальной стадии варки. М. Гарденин

22961. **Пенение и унос жидкости в выпарных аппаратах. Анантханараянан, Саха** (Frothing and entratinment in evaporators. Ananthanarayanan P. S., Saha Gopeswar), Indian Sugar, 1957, 7, № 4, 275—276 (англ.)

Рассмотрены некоторые причины, вызывающие при выпаривании жидкостей пенение и унос капелек с паром. Рекомендуется в выпарных аппаратах иметь достаточное надсоковое пространство и соответствующих размеров ловушки. Замечено, что с повышением т-ры при выпаривании уменьшается унос жидкости.
Г. Бенин

22962. **Упорядочить работу известковых отделений на сахарных заводах.** Церман М. Д., Шмагайло Е. Д., Сахарная пром-сть, 1957, № 7, 24—26

Описана перекомпановка отделения на з-де «Крещатик», где установлен изготовленный на з-де удобный скиповый подъемник: гасильные аппараты подняты на 2,5 *м* и все остальное оборудование размещено на уровне пола 1-го этажа. Это улучшило условия труда, дало возможность следить за качеством молока и обеспечило бесперебойную работу з-да.
М. Гарденин

22963. **Влияние состава воды, получаемой сахарным заводом, на технологические процессы производства.** Силин П. М., Сахарная пром-сть, 1957, № 7, 15—16

Соображения о роли жесткости воды в произ-ве.
М. Г.

22964. **Исследование нитрования смесью кислот.** I. Кунц, Тот (Tanulmányok a kevert savval való nitrálás területén. I. Nitrokeményítő; nitrálás időtartama; degradáció. Kunz Alfons, Tóth István), Magyar kém. folyóirat., 1957, 63, № 8, 201—206 (венг.; рез. нем.)

Описаны методика, аппаратура и результаты экспериментов по нитрованию крахмала смесью к-т (HNO_3 и H_2SO_4; HNO_3 и H_3PO_4 и P_2O_5) и исследованию вязкости получаемых продуктов. Установлено, что р-ция нитрования крахмала при хорошей его дисперсии протекает очень быстро при применении активных смесей и необходимой т-ры. Характер кривых (в трехугольной диаграмме) при одинаковой длительности р-ции и т-ре идентичен как для азотной к-ты, так и для ее смеси с другими к-тами. Кривая зависимости между скоростью р-ции нитрования и т-рой для смеси к-т очень близка к прямой. При нитровании смесью к-т р-ции модификации молекул крахмала (определяемая по изменению вязкости) сначала протекает исключительно быстро, а затем, по мере накопления продуктов нитрования, относительно замедляется, р-ция замедляется и при понижении т-ры.
Н. Баканов

22965. **О некоторых факторах, влияющих на качество декстринового клея.** Рошка (Considerente asupra unor factori care influenţează calitatea cleiului de dextrină. Roşca Florica), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 2, 25—26 (рум.)

Установлено, что вода, применяемая для изготовления декстринового клея, должна иметь жесткость ~1 *мг-экв/л*, а кислотность декстрина ⩽60 *мл* 0,1 н. NaOH, оптимальные их соотношения для получения клея для сигарет (в *кг*) 6 : 12, для склеивания пачек 10 : 16. Декстрин добавляют к воде 80°, при помешивании, нагревают 3 часа при 60—70° и используют через 72 часа после изготовления. В жестяной посуде клей хорошо сохраняется свыше 6 недель. А. Марин

22966. **Качественный анализ крахмальных паток методом хроматографии на бумаге.** Войцехович, Андрелович (Ocena jakościowa syropów skrobiowych na podstawie analizy chromatograficznej bibułowej. Wojciechowicz Maria, Andrelowicz Antonina), Roczn. Państw. zakl. hig., 1958, 8, № 2, 161—175 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны методы и результаты анализа 11 сортов крахмальных паток (карамельной, желтой и халвичной) и солодового экстракта «Мальто». Установлено наличие глюкозы, мальтозы, мальтотриозы с изомальтозой, мальтотетрозы с панозой, пента-, гекса-, гепто-олигосахаридов и высших декстринов. На проведенных хроматограммах паток и экстракта «Мальто» отмечено значительное различие в интенсивности пятен и полос высших олигосахаридов и декстринов.
Н. Баканов

22967. **Выявление добавок крахмальной патоки в пищевых продуктах с помощью хроматографического анализа.** Андрелович, Войцехович (Wykrywanie jakościowe dodtaku syropu skrobiowego w produktach spożywczych metodą analizy chromatograficznej. Andrelowicz Antonina, Wojciechowicz Maria), Roczn. Państw. zakl. hig., 1957, 8, № 2, 177—188 (польск.; рез. русск., англ.)

Методика и результаты исследований искусств. сахарного и паточного меда, халвы и «ововитина» (продукта, содержащего лактозу) для установления содержания в них крахмальной патоки. Для сравнения использовались хроматограммы крахмальных паток, экстракта «Мальто» и сахаров глюкозы, фруктозы, мальтозы, сахарозы и лактозы. Установлено наличие в паточном меде и халве крахмальной патоки, а в «ововитине» — экстрактов «Мальто» и лактозы; в искусств. сахарном меде обнаружены только продукты гидролиза сахарозы и реверсии глюкозы. Н. Баканов

22968. **Пектин из корзинок подсолнечника.** Стойков С. А. (Пектин от слънчогледови пити. Стойков С. А.), Химия и индустрия, 1957, 29, № 4, 23—24 (болг.)

Краткий обзор. Библ. 12 назв. М. Г.

22969. **Пектины.** Безанже—Бокен (Les pectines. Bézanger—Beauquesne Lucienne). Prod. pharmac., 1957, 12, № 8-9, 530—534 (франц.)

Обзор. К. Т.

22970. **Кленовый сироп. X. Влияние на вкус и цвет кленового сиропа заражении кленового сока чистыми культурами микроорганизмов.** Нагски, Рид, Уиллитс (Maple sirup. X. Effect of controlled fermentation of maple sap on the color and flavor of maple sirup. Naghski J., Reed L. L., Willits C. O.), Food Res., 1957, 22, № 2, 176—181 (англ.)

Найдено, что в конце сезона кленовый сироп получается по качеству значительно хуже, чем в его начале. Показано, что заражение сока чистыми культурами *Pseudomonas Flavobacterium* и дрожжами, с последующим хранением перед сгущением в течение 3—10 дней при 0,5—2,5°, в значительной степени влияет на вкус и цвет полученного сиропа, как правило, улучшая его. В некоторых случаях микроорганизмы, преимущественно дрожжи, вызывают развитие в сиропе карамельного привкуса, что связано с образованием редуцирующих сахаров. Часть IX см. РЖХим, 1957, 53160. Т. Сабурова

22971. **Методы экстракции сахарозы из сорго.** Прайс, Файф (Methods for extraction of sucrose from sorgo. Price Charles, Fife J. M.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 526—528 (англ.)

Лабораторные опыты показали, что для определения содержания сахарозы в сорго лучшим методом является горячая водн. дигестия навески измельченных стеблей сорго. Приведены содержание сахарозы, клетчатки и общего и вредного азота в одном из лучших сортов сорго Rex, выращиваемого в Калифорнии для получения сахара. Г. Бенин

22972. **Стандартные цветные стекла для оценки цвета меда.** Брайс, Тернер, Уайт (Glass color standards for extracted honey. Brice B. A., Turner A. Jr, White J. W., Jr), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists., 1956, 39, № 4, 919—937 (англ.)

Более светлая окраска меда обычно ассоциируется с тонкими вкусовыми качествами, а более темная —

с сильно выраженными вкусом и запахом и с менее привлекательным внешним видом. Подробно изложена методика исследований, с помощью которой были установлены шесть стандартных стекол и простой компаратор для оценки цвета меда. Эти стекла близки по хроматичности карамельно-глицериновым р-рам при толщине слоя в 31,5 *мм* и соответствуют шкале по цветомеру, который принят в США для определения цвета меда. Предусмотрена возможность определения цвета мутного меда. В. Грживо

22973. **Камедь катингвейры. Розенталь** (A goma de catingueira. Rosenthal Feiga Rebeca T.), Rev. brasil. quim., 1956, **42**, № 250, 242, 244, 246, 248 (порт.)

Камедь дерева *Catingueira*, под которым подразумевают различные деревья вида *Caesalpinia*, содержат (в %) арабина 52,00; керазина 11,97; бассорина 3,03. Гидролизом камеди идентифицированы: арабиноза (легко кристаллизовалась), ксилоза, рибоза, рамноза и галактоза. Найдено (в %) — пентозанов 20,89, галактанов — 29,82. К. Герцфельд

22974 П. **Способ экстракции сахарной свеклы слабо щелочными жидкостями** (Förfarande för svagt alkalisk urlakning av sockerbeto) [H. G. Loof, W. Pohl]. Швед. пат. 156520, 9.10.56

Способ экстракции сахарной свеклы слабо щелочными жидкостями с возвратом на экстракцию диффузионной и жомо-прессовой воды отличается тем, что экстракцию свекловичной стружки производят жидкостью, содержащей 0,013% щелочи, а возвращаемые на экстракцию воды доводят до содержания щелочи ⩽0,021%, подогревают до 72° и пропускают перед экстракцией через спец. сепаратор для отделения тончайшей пульпы. К. Герцфельд

22975 П. **Способ очистки свекловичного сока. Ульфхеден** (Saftreningstörfarande. Ulfheden T.) [Svenska Sockerfabriks AB]. Швед. пат. 153323, 31.01.56

Способ отличается тем, что: 1) грязевой сок, полученный от сатурации сока до 0,03 *г/мл* CaO после предварительной (ПД) и окончательной дефекации (ОД), присоединяют к идущему на ПД сырому соку в кол-ве до 30% от последнего; 2) кол-во CaO для дефекации сока распределяют: на ПД 0,025% и на ОД — 1% от веса свеклы, переработанной на сырой сок; 3) до 30% сырого сока после ПД, фильтрации и ОД подвергают сатурации до 0,03% CaO и, не отделяя от осадка, отводят на ПД, а остальную часть сока после ОД перерабатывают обычным способом на сатурационный сок; 4) сатурацию сока после ПД, фильтрации и ОД производят в один прием до нормальной конечной щелочности 2-й сатурации — 0,015 *г/мл* CaO и до 30% грязевого сока сатурации отводят на ПД; 5) до 70% сырого сока, прошедшего ПД, и его грязевой сок направляют на ПД, а остаток сока после ПД и ОД перерабатывают обычными двумя сатурациями; 6) на ПД возвращают грязевой сок после ПД и сатурации до 0,03% CaO; 7) CaO вводят на ПД в смеси с дефекованным или сатурированным или фильтрованным соками или грязевым соком ПД. Преимущества способа: при ступенчатой дефекации с постепенно растущей щелочностью повышается выделение несахара, улучшается фильтрация после дефекаций, осадок после сатурации состоит из кристаллич. $CaCO_3$ и из отходов произ-ва можно получать корм для скота. К. Г.

22976 П. **Способ обработки сахарных соков. Зензес** (Verfahren zur Behandlung von Zuckersäften. Zenzes Alexander M.) [Magnetrit Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 954410, 13.12.56

Патентуемый способ очистки сахарсодержащих соков, включая сырой диффузионный сок свеклосахарного и тростниково-сахарного произ-ва, может применяться при рафинировании р-ров сахара-сырца. Способ заключается во взаимном обмене в сахарном соке $MgCO_3$ (I) с известью или другим основанием. Гидратный I получается при взаимодействии CO_2 и водн. взвеси MgO или в-в, содержащих MgO. Для очистки соков применяется $I \cdot 3H_2O$ или $I \cdot H_2O$ с добавлением бикарбоната магния; I может применяться также с добавлением балласта в виде мела и др. Предложено после сатурации сахарных соков до pH < 10 еще раз добавить известь с достижением pH > 10, после чего сок фильтровать. Рекомендовано добавлять гидратный I к сахарному соку еще раз, после 2-й сатурации. Практически сок предварительно обрабатывают преимущественно известью до pH 10,6—11,0, затем обрабатывают гидратным I и после сильного нагревания фильтруют. Г. Таращанский

22977 П. **Установка для получения сахара-рафинада из сырца. Петер** (Anläggning för utvinnande av vitt socker ur rasocker. Peter R.) [Escher Wyss Maschinenfabriken Akt. Ges.]. Швед. пат. 149908, 3.05.55

Установка для получения рафинада из сахара-сырца, питаемая паро-силовой станцией, отличается тем, что термокомпрессоры выпарной станции имеют привод от конденсационной турбины паросиловой станции. К. Герцфельд

22978 П. **Метод обнаружения и определения тростникового сахара в водном растворе. Швабе** (Verfahren zur Anzeige und Messung von Rohrzuckergehalten in wässeriger Lösung. Schwabe Kurt). Пат. ГДР 12298, 30.10.56

Регистрируется сила тока, возникающего при электролизе исследуемого р-ра (напр., конденсата варочной станции). В конденсатопровод монтируют 2 электрода: анод-поляризующийся (Pt) и катод-неполяризующийся (напр., каломелевый), которые держат под напряжением, немного меньшим потенциала разложения данного р-ра. Появляющийся в р-ре сахар, деполяризуя анод, вызывает электролиз. По возникшей силе тока в цепи можно судить о колич. содержании сахара. В цепь можно включать световые и звуковые сигналы. Даны чертеж монтажа электродов и таблица зависимости между силою тока и конц-ией сахара в водн. р-рах Na_2SO_4 и $NaHPO_4$. Н. Гарденин

22979 П. **Способ выделения крахмала из крахмального молока** (Fremgangsmåde til at udvinde stivelse af stivelsemaelk) [Aktiebolaget Separator]. Дат. пат. 80940, 30.04.56

Способ отличается тем, что на отстойной центрифуге (ОЦ) возвращают ранее отделенные загрязнения, содержащие тонкие зерна крахмала, после предварительного процеживания или возвращают на ОЦ процеженные и сгущенные (совместно или раздельно), соковую воду и загрязнения первого центрифугирования, а также промывную воду и отмытые ею загрязнения. К. Герцфельд

22980 П. **Паста. Довберг, Довберг** (Paste composition. Dovberg Ike, Dovberg Maurice S.) Пат. США 2718472, 20.09.55

Клеевая паста содержит (в %): соли 10,4, сахара 41,7, метилцеллюлозы 41,7, декстрина 5,5, щел. соли тетрагидрата ортофенилфената 0,8, жидкий фенол и р-р сока алоэ. Н. Баканов

См. также: Пищевая глюкоза из древесины 22829. Электрофоретич. метод отделения аминокислот от сахаров 8197Бх. Определение состава карамелизованного сахара 23071. Определение полисахаридов при помощи р-ра тимола в серной к-те 8206Бх. Т-ра клейстеризации ржаного крахмала 9352Бх. Превращения глутаминовой к-ты 21620. История 20269, 20270

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

22981. **Обмен веществ хранящихся дрожжей. Бергандер, Барман** (Studien über den Stoffwechsel lagernder Hefen. Bergander E., Bahrmann K.), Nahrung, 1957, 1, № 1, 74—87 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Изучен обмен в-в прессованных, формованных или взвешенных в воде дрожжей в процессе хранения для изыскания быстрого метода определения их стойкости. Хим. и хроматографич. методами доказано участие в углеводном обмене не только гликогена и камеди, но и других углеводов дрожжевой клетки: общее кол-во остаточных углеводов составляет 50—60% от исходного. Стойкие дрожжи, сохраняющиеся 150—200 час. при 35°, характеризуются хорошо выраженными дыхательными ферментами. Хроматография на бумаге выявляет скорость автолиза дрожжей по накоплению различных аминокислот в водн. взвеси дрожжей 1 : 1 при 50°. Предложен быстрый способ определения стойкости дрожжей: определением pH взвеси дрожжей, содержащейся в термостате при 50° при помощи лифановской индикаторной бумаги и одновременно электрометрич. хингидронным методом выявляют степень автолиза дрожжей, при наблюдении в течение 6 час.

Е. Плевако

22982. **Изучение аэробного брожения. IV. Коэффициент поглощения кислорода как фактор размножения дрожжей. Ямада, Такахаси, Йосимура, Яно** (好氣培養に關する基礎的研究. 第 4 報. 酵母の培條件としての酸素吸收速度係數. 山田浩一, 高橋穣二, 養吉村卓也, 矢野俊正), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 1, 22—26 (японск.; рез. англ.)

Опытами с дрожжами *Saccharomyces cerevisiae, Fleishmann* установлено, что в стадии интенсивного размножения дрожжей скорость расходования сахара (ds/dt) прямо пропорциональна скорости роста дрожжей (dm/dt) или $ds/dt = Kdm/dt$, где: K — коэф. расходования сахара. Когда коэф. поглощения кислорода $Kd = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$, dm/dt достигает максимума, а K — минимума и остается в дальнейшем без изменения при увеличении Kd, что указывает на нецелесообразность интенсификации аэрирования сверх определенного предела. Форма сосуда и способ аэрирования практич. значения не имеют. Основным фактором роста дрожжей является значение Kd. Часть III. См. РЖХим, 1957, 75876.

Г. Ошмян

22983. **Производство спирта из топинамбура. Бартфаи, Сабадкаи** (A csicsóka szeszipari feldolgozásáról. Bártfay József, Szabadkai Gyula), Élelm. ipar, 1957, 11, № 1, 24—30 (венг.)

22984. **Обнаружение применения несброженных можжевеловых ягод при приготовлении водки типа Штайнхегер и метод оценки ее аромата. Плётнер** (Über den Nachweis der Verwendung unvergorener Wacholderbeeren bei der Steinhäger — Herstellung und eine Methode zur Prüfung des Aromas von Steinhägern. Plöttner Dietmar), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, 52, № 8, 189—191 (нем.)

Новая рецептура приготовления водки типа Штайнхегер в ФРГ допускает применение наряду с можжевеловой бражкой незначительной примеси несброженных можжевеловых ягод (НМЯ). Применение НМЯ может быть обнаружено по мути, появляющейся при разбавлении 250 *мл* 40%-ной водки до 800 *мл* 10%-ным р-ром NaCl, причем по интенсивности мути можно судить о кол-ве НМЯ. Метод основан на том, что в процессе перегонки в отгон переходят извлекаемые из НМЯ терпеновые соединения, образующие муть при разбавлении водки р-ром NaCl. Описанный способ позволяет также вскрыть частичное присоединение к отгону 1-го сорта головных или хвостовых погонов.

Г. Ошмян

22985. **Изучение ячменя и солода. XI. Замачивание водочувствительного ячменя при соложении. Керсоп, Поллок** (Studies in barley and malt. XI. Steeping in relation to water-sensitivity in malting barleys. Kirsop B. H., Pollock J. R. A.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 5, 383—385 (англ.)

Для устранения вредного влияния водочувствительности на всхожесть ячменя при соложении замачивание зерна проводят в течение 8—16 час. (при 13°), затем удаляют воду и выдерживают зерно на воздухе 12—24 час. при этой же т-ре, после чего снова замачивают 24 часа при 13°. При таком способе замачивания водочувствительный ячмень дает больший процент всхожести, более равномерное прорастание и больший выход экстракта, чем при непрерывном замачивании. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 73157.

А. Емельянов

22986. **Пневматические солодовни без воды. Хильдебрандт** (Pneumatische Mälzerei ohne Wasser? Hildebrandt Hartmut), Brauwelt, 1957, 97, № 69, 1240—1242 (нем.)

Расчетами показано, что при загрузке ящика солодовни (10 *т* ячменя) зеленым солодом выделяется определенное кол-во тепла, $^1/_5$ ч. которого при максим. дыхании удаляют в течение одного дня охлаждением. В последующие дни применяют периодич. проветривание в условиях полной герметичности. С увеличением размеров ящиков естественное удаление тепла теряет свое значение и требуется полностью искусств. охлаждение. С точки зрения качества солода снабжение зеленого солода воздухом без насыщения его водой опасно. Экономию в расходовании воды возможно получать за счет тонкого ее распыления, что может быть достигнуто применением турбораспылителей и спец. форсунок. Соложение в пневматич. солодовнях без применения распыления воды для охлаждения рощи возможно для устройств с загрузкой $\leqslant 10$ *т* ячменя и при условиях, обеспечивающих нормальное проращивание.

Р. Залманзон

22987. **Ячмень и хмель урожая 1957 г. в Бельгии. Исебарт** (Les orges et les houblons de la récolte 1957 en Belgique. Isebaert), Petit j. brasseur, 1957, 65, № 2669, 718—720 (франц.)

22988. **Химические методы оценки хмеля. Соудек, Петршичек** (Chemické metody hodnocení chmele. Soudek J., Petříček D.), Chmelařství, 1957, 30, № 9, 139—140 (чешск.)

В основу химич. исследования положена методика Вёльмера, основанная на неодинаковой растворимости отдельных компонентов горьких в-в хмеля в разных органич. р-рителях. Этим методом определяется общее кол-во смол, мягких смол, α-к-та (гумулон), β-к-та (лупулон) и твердые смолы.

В. Грживо

22989. **Определение влажности хмеля. Хас, Флейшман** (Determination of moisture in hops. Haas Gerhard J., Fleischman Alan I.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 10, 776—779 (англ.)

Исследованы 3 метода: 1) сушка хмеля в течение 1 часа при 104°; 2) перегонка воды с бензолом (т. кип. 80,1°), толуолом (110,8°) и изооктаном (99,3°); 3) титрование реактивом Карла Фишера. Влажность, определенная титрованием и перегонкой с изооктаном, оказалась меньше, чем при сушке или перегонке с толуолом и бензолом, что объясняется выделением воды из компонентов хмеля вследствие хим. разложения и уменьшения гидроксильных групп. Метод Карла Фишера признан наиболее простым и точным.

А. Емельянов

22990. О кондуктометрическом методе анализа хмеля. Гудкоп, Хартонг (Conductometric hop analysis. Goedkoop W., Hartong B. D.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 5, 386—390 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 15313.

22991. Опытные варки хмеля, обработанного фосфорными инсектицидами. Котрла-Гапалова (Varní pokusy s chmely ošetřovanými fosforečnými insekticidy. Kotrlá-Hapalová Milena), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 6, 122—125, 2 и 3 стр. обл. (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Безопасность применения фосфорорганич. инсектицидов (систокса, метасистокса (I) и экатокса (II) в смеси с куприколом (III) исследовалась на опытных варках. Установлено, что препараты оказывают слабое стимулирующее действие на процесс образования хмелевых дубильных в-в, I и II оказали слабое ингибирующее действие на образование горьких в-в. Хмель, обработанный фосфорорганич. инсектицидами, оказался лучше хмеля, обработанного смесью с III.
А. Грапов

22992. Электрохимическое измерение потребления кислорода дрожжевой суспензией и влияние на него температуры. Тёдт, Циммерман (Die elektrochemische Messung des Sauerstoffverbrauches von Hefesuspensionen und seiner Beeinflussung durch die Temperatur. Tödt F., Zimmermann F.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 13, 276—278 (нем.)

Применена модификация метода Тёдта; в качестве электродов взята амальгама золото — цинк; 0,5%-ную суспензию готовили из пивоваренных дрожжей верхового брожения на фосфатном буфере по Зёренсену с pH 5,4 с добавлением 1% глюкозы и электролитов. Поглощение кислорода дрожжами определяли по силе тока в системе и изображали графически. Дана ф-ла для определения частного значения кол-ва кислорода QO_2 для различных дрожжевых суспензий при равных условиях. Выявлена сильная зависимость QO_2 от т-ры: при 10° оно равно 5,6, при 44° достигает максим. значения $\sim$ 150; при дальнейшем повышении т-ры QO_2 резко снижается; при 58,5° оно равно нулю, что свидетельствует о повреждении дыхательных систем дрожжей. Метод позволяет вести непрерывные наблюдения и измерения жизненных процессов и изучать прямое влияние на них различных условий. А. Жвирблянская

22993. Об изготовлении пива закрытым способом под давлением. Лёфль (Das Bayerische Druck-Brauverfahren. Löffl Karl), Brauwelt, 1957, 97, № 75, 1371—1373 (нем.)

Приведено схематич. изображение устройства и размещения оборудования для изготовления сусла закрытым способом. Все оборудование з-да, состоящее из котельной, работающей на твердом или жидком топливе, заторного чана, сусловарочного котла, перколятора для выщелачивания хмеля, холодильников, бродильного чана и лагерного танка расположено на одном этаже. Все технологич. емкости герметично связаны между собой и изолированы от доступа воздуха, что обеспечивает проведение фильтрации сусла под давлением, а также необходимую стерильность процесса произ-ва пива. Все сосуды имеют цилиндрич. форму и отличаются друг от друга только емкостью. Заторный чан, работающий и как фильтр-чан, снабжен особым шнековым устройством для выгрузки дробины. Подобные установки могут быть изготовлены для получения 50—200 *гл* сусла на один затор. Дается примерный баланс затрат воды, тепла, холода и электроэнергии при изготовлении пива на подобных установках.
П. Буковский

22994. Об охлаждении сусла. Кернбах (Ueber die Kühlung der Würze. Kärnbach K.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1957, 10, № 8, 91—96 (нем.)

Рассмотрен процесс выпадения белкового осадка (БО) на различных стадиях пивоваренного произ-ва и способы его отделения. Грубый БО отделяют от горячего сусла фильтрацией через хмелевую дробину, с последующим использованием отстойного чана. Полное отделение БО, выпадающего в горячем состоянии, лучше достигают центрифугированием. Ввиду трудности отделения мелкого БО, выпадающего на холоду, более целесообразно совместное отделение мелкого и грубого БО сепарацией после отстаивания. Тонкий БО, выпадающий на холоду, может быть оставлен в сусле, частично или нацело отделен. В последнем случае применяется фильтрация через кизельгуровый фильтр. Регулярное продувание воздухом горячего и холодного сусла создает благоприятные условия для выпадения БО, способствует удалению компонентов, ухудшающих вкус пива, и одновременно повышает приток O_2 для дрожжей. Закрытое охлаждение сусла имеет ряд преимуществ перед открытым отстаиванием и оросительным холодильником; экономится время и место, уменьшается трудоемкость работы, исключается опасность инфекции, облегчается контроль произ-ва.
Р. Залманзон

22995. Проверка формулы Баллинга для расчета начальной плотности сусла по готовому пиву. Булгаков Н. И., Шмидт Л. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 162—178

В результате проверки в лабор. и заводских условиях показано, что плотность начального сусла для жигулевского, рижского и московского пива, рассчитанная по ф-ле Баллинга, соответствует данным анализа сусла после задачи дрожжей. Для ленинградского пива ф-ла Баллинга дает завышение на 0,2%. При задаче дрожжей в сусло плотность последнего уменьшается на 0,06—0,08% в зависимости от кол-ва дрожжей, их консистенции и степени промывки.
А. Емельянов

22996. Рефрактометрическое определение зерновых экстрактов. Пирацкий (Refraktometrische Messungen an Cerealien-Extrakten. Piratzky W.), Nahrung, 1957, 1, № 1, 88—95 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Определение экстракта в солодовом сусле или в сусле с добавлением несоложеных материалов: ячменя, риса, пшеницы предлагается производить измерением рефракции. Наиболее близкое совпадение с пикнометрич. данными получают при измерении рефракции интерферометром, дающим в среднем ошибку ± 0,027 и отклонение от пикнометра 0,05%, что соответствует ошибке при расчете выхода экстракта 0,2%, т. е. в пределах допустимых ошибок опыта. Для заводского контроля вполне пригоден погружной рефрактометр, дающий отклонение от интерферометра на 0,08%. Интерферометрич. показания при исследовании преломляющих свойств водн. экстрактов пшеницы, риса, ячменя и солода изменяются в зависимости от материала. Метод пригоден для изучения скорости протекания ферментативных р-ций, процессов клейстеризации и растворения крахмала, а также для изучения его структуры.
Р. Залманзон

22997. Критический обзор способов определения цвета сусла и пива. Линдеман (Kritische Betrachtungen zur Farbebestimmung in Würze und Bier. Lindemann Max), Brauwelt, 1957, B97, № 77, 1486, 1488—1489 (нем.)

Отмечается, что на практике в большинстве случаев следует применять способ Бранда (Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1899, 22, 251) или пользоваться компаратором Европейской пивоваренной конвенции. Даются практич. указания для максим. уменьшения ошибок при определении. Приводится сравнительная таблица

показателей цветности по Бранду и единиц по системе ЕВС. В. Грживо

22998. **Хроматографическое определение сахаров в процессе пивоварения при главном брожении и дображивании.** **Влачек** (Chromatografické stanovení cukrů při pivovarském hlavním kvašení a dokvašování. Vlček Jiří), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 8, 169—172 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Приведены результаты дипломной работы, являющейся продолжением работы Винклера (см. РЖХим, 1957, 25161). Предложен видоизмененный метод круговой хроматографии, пригодный для применения в заводских лабораториях. Для колич. определения сахаров наиболее пригодной оказалась методика визуального сравнения величины и интенсивности пятен различных сахаров на хроматограммах исследуемых образцов и р-ров стандартных сахаров точно известной конц-ии. Хроматографич. методом изучали превращения сахаров при брожении сусла в зависимости от разных типов пивоварения. Описано простое оборудование для круговой хроматографии, состоящее из двух прилегающих друг к другу крышек от эксикаторов с вложенным между ними кружком хроматографич. бумаги с радиусом на 2 *см* больше радиуса крышки. Р-ритель подводится к центру кружка бумаги снизу из стеклянной воронки через стеклянный капилляр, соединенный с воронкой каучуковой трубкой и проходящий через пробку, вставленную в тубус крышки. На хроматограммах идентифицировали декстрины, мальтотетраозу, мальтотриозу, мальтозу, сахарозу, глюкозу и фруктозу. В. Грживо

22999. **Сравнение биологической стойкости и микрофлоры пива, вырабатываемого по новой и старой схемам.** **Веселов И. Я., Шиль В. Н.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 3—7

Проведено сравнительное изучение биологич. стойкости и микрофлоры пива, изготовленного в условиях аэрации и насыщения сусла CO_2. В исследованных образцах жигулевского пива найдены молочнокислые бактерии, кокки и дрожжи. Микроорганизмов, специфических для пива, вырабатываемого по новой схеме, не обнаружено. А. Емельянов

23000. **Получение препаратов-стабилизаторов для повышения белково-коллоидной стойкости пастеризованного пива.** **Веселов И. Я., Салманова Л. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 179—186

Описано получение и испытание препаратов из технич. культуры *Aspergillus oryzae*, из зеленого ячменного солода и из отходов пенициллинового произ-ва (мицелия *Penicillium*). Показано, что препараты из *As. oryzae* и *Penicillium* увеличивают скорость фильтрации готового пива на ~30% и повышают белково-колл. стойкость пастеризованного пива в 2 раза при добавлении этих препаратов в бродящее сусло в кол-ве 5 *г/л*. А. Емельянов

23001. **Применение активированного угля на пивоваренных заводах.** **Кайзер** (Die Aktivkohle und ihre Verwendung im Brauereigewerbe. Kaiser Alfons), Brauwelt, 1957, № 67, 1203—1208 (нем.)

Активированный уголь (АУ) применяют в пивоваренной пром-сти для улучшения качества воды, очистки сжатого воздуха и удаления машинного масла из конденсата, используемого для котлов. Для очистки воды и конденсата используют «гидраффил», для сжатого воздуха «дезорекс», для облагораживания сусла и пива «пурокарбон С». Этот сорт АУ применяется во многих странах для получения светлых сортов пива (добавляется в сусло в кол-ве 10—20 *г/гл*). Использование промывных вод, выщелачивающих дробину, для затора последующей варки, часто вызывает потемнение и горечь пива. Этого избегают предварительным кипячением промывных вод с 10—20 *г* угля на 1 *гл* в течение 15—20 мин. Для улучшения качества остаточного пива перед отделением его от дрожжей и задачей завитков к нему добавляют АУ (15 *г/гл*), который остается в фильтрмассе или кизельгуре. Посторонний привкус в пиве может быть удален добавлением в танк 20—25 *г* АУ на 1 *гл* пива и последующей 8—10-дневной выдержкой. Р. Залманзон

23002. **Летучие ароматические вещества винограда Мускат Александрийский** *(Vitis vinifera)*. **Уэбб, Кепнер** (Some volatile aroma constituents of Vitis vinifera var. Muscat of Alexandria. Webb A. Dinsmoor, Kepner Richard E.), Food Res., 1957, 22, № 4, 384—395 (англ.)

Методом хроматографии идентифицированы и в ряде случаев количественно определены в-ва, обусловливающие аромат винограда Мускат Александрийский. В составе летучих ароматич. в-в обнаружены (в *мг* на 1 *кг* ягод винограда): метанола 3,7, этанола 111,0, *н*-бутанола 0,03, 3-метилбутанола 0,01, *н*-гексанола 0,49, *цис*-3-гексенола 0,26, ацетальдегида 0,85, *н*-гексаналя 0,03, 2-гексеналя 0,05, 2-бутанона 0,01, 2-пентанона 0,01, метилацетата 0,08, этилкапроата 0,04, других эфиров 0,16, обнаружены ацетали. Свободных к-т и терпенов не обнаружено. Указывается, что *цис*-3-гексенол и 2-гексеналь обладают «зеленым» или «травянистым» запахом муската. Рассмотрена роль ацетилкоэнзима А в образовании ароматич. в-в винограда. Образование метанола связывают с полиметилгалактуронатами и метоксилированными полифенолами. Виноград содержит низкокипящие, простые ароматич. органич. соединения, общие для всех плодов и высококипящие компоненты, которые и характеризуют сорт или вид винограда. И. Скурихин

23003. **Влияние условий переработки винограда на качество вина.** **Фаркаш** (Spracovanie hrozna a jeho vplyv na kvalitu vína. Farkaš Ján), Vinařství, 1957, 50, № 10, 146—147 (словацк.)

23004. **Виноградные сусла Алжира урожая 1956 г.** **Бремон, Мюрзо** (Les mouts de raisins d'Algerie de la recolte 1956. Bremond E., Murzeau G.), Vignes et vins, 1957, № 54, 5—8 (франц.)

Приведены данные хим. анализа виноградных сусел Алжира урожая 1956 г., произведенного службой борьбы с фальсификацией совместно с энологической лабораторией при национальной с.-х. школе Алжира. Н. Простосердова

23005. **Новое в технологии приготовления красных сухих вин.** **Зайцева Е. Х.**, Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 7—10

См. РЖХим, 1957, 78665.

23006. **Железо и медь в вине.** **Кордонье** (Un des aspects du problème du fer et du cuivre dans les vins. Cordonnier R.), Vignes et vins, 1956, № 53, 9—11 (франц.)

Многочисленными исследованиями установлено, что главным источником железа и меди в вине, вызывающим железный или медный касс, являются аппаратура и оборудование. Во избежание содержания в вине (> 5—7 *мг/л*) железа рекомендуют умеренное прессование винограда, отделение сусла последнего прессования, отстой сусла перед брожением, покрытие спец. лаком металлич. частей винодельческой аппаратуры, соприкасающихся с суслом и вином, или замена железа деревом, спец. пластмассами, нержавеющей сталью. Во избежание введения в сусло меди рекомендуют при обработке виноградников в конце сезона медные соли заменять другими фунгицидами. Винодельческая аппаратура, коммуникации и мерная посуда не должны иметь незащищенных соприкасающихся с суслом и вином медных поверхностей. Н. Простосердова

23007. О дрожжевом помутнении вина. Блага (O kvasničných zákalech vín. Blaha Josef), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 6, 137—138, 2 и 3 стр. обл. (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Описаны обычные приемы биологич. стабилизации вин (стерильная фильтрация, обработка теплом и т. д.). И. Скурихин

23008. О масках и осадках при бутылочном производстве шампанского. Сорокин В. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 52—54

Рассмотрены возможные причины образования масок и осадков в шампанском. Г. Н.

23009. Новая технологическая схема производства шампанского. Родопуло А. К., Майоров В. С., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 16—21

Установлено, что термич. обработка шампанских виноматериалов в присутствии O_2 ухудшает качество шампанского. Рекомендованы 2 схемы термич. обработки виноматериалов в отсутствие O_2, улучшающей вкусовые качества шампанского. Г. Н.

23010. Применение автолизатов дрожжей при тепловой обработке крепких и десертных вин. Герасимов М. А., Кишковский З. Н., Бабкина О. Т., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 58—60

Установлено, что нагревание десертных вин в течение 30 дней с 5 *г/л* шампанских дрожжей (предварительно выдержанных в течение 6 час. при —18°) улучшает их органолептич. свойства. Г. Новоселова

23011. О механизме образования танатов при оклейке вина. Ратушный Г. Д., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 6, 10—16

Установлена несостоятельность адсорбционной теории взаимодействия белковых оклеивающих в-в с танидами. Это взаимодействие следует рассматривать как хим. процесс, а танаты, как амфотерные хим. соединения, образующиеся при молекулярном сцеплении белка за счет танидных мостиков, возникающих по месту основных аминных и пептидных групп. Г. Новоселова

23012. Определение Eh вина и коньячного спирта при минимальной поляризации электродов. Скурихин И. М., Виноделие и виноградарство СССР, № 6, 57—58

Разработан метод определения Eh, исключающий поляризацию электродов. К искомой точке на реохорде потенциометра подходят поочередно с противоположных сторон. При этом каждый последующий замер уничтожает результат поляризующего влияние предыдущего замера ввиду противоположного направления возникающих токов. Точность определения Eh обеспечивается попеременными, по возможности одинаковыми отклонениями стрелки гальванометра. Г. Н.

23013. Определение сернистого и серного ангидридов в органических жидкостях. Применение к исследованию вин, виноградных соков и растворов кристаллического сахара. Дейбнер, Бенар (Dosage de l'anhydride surfureux total et de l'ion sulfurique dans les liquides organiques. Application aux vins, aux jus de raisin et aux solutions de sucre cristallisé. Deibner Léonce, Benard Pierre), Inds alimant. et agric., 1955, 72, № 11, 673—676 (франц.)

Для определения ионов SO_4^{2-} 100 *мл* вина доводят дистил. водой до 200 *мл* и добавляют 10 *мл* 2 н. HCl, доводят до кипения и по каплям вносят 10 *мл* 0,82 н. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, нагревают на кипящей водяной бане 2 часа и по весу выпавшего осадка $BaSO_4$ определяют содержание иона SO_4^{2-} в вине. Ошибка определения до 5%. Если вино было сульфитировано, то его десульфитируют в спец. дистилляционном аппарате (см. РЖХим, 1957, 62436). SO_2 определяют йодометрически после отгонки его в указанном дистилляционном аппарате. Г. Валуйко

23014. Механизация переработки винограда. Чистый (Mechanizácia pri spracovaní hrozna. Cistý L'udovít), Vinařství, 1957, 50, № 10, 147—14[illegible] (словацк.)

23015. Испытание нового горизонтального пресса с распределителем давления. Бенвеньен, Аммель (Essai d'un nouveau pressoir horizontal avec répartiteur de pression. Benvegnin L., Hammel G.), Rev. romande agric., vitic. et abroric., 1957, 13, № 8, 59—61 (франц.)

Испытан новый пресс системы Васлена, состоящий из горизонтальной корзины, вращающейся с помощью электромотора на закрепленном валу. При этом два прессующих диска внутри корзины движутся по нарезке вала к центру корзины, производя отжатие сока из раздавленного винограда. Дополнительное давление от центра к стенкам корзины создается резиновым мешком. Регулируя первоначальное давление, создаваемое водой в мешке, можно доводить конечное давление на выжимку до 6 *кг/см²*. Процесс загрузки, выгрузки и перемешивания мезги автоматизирован. Отбор сусла-самотека производится в корзине пресса. При сравнительных испытаниях этого пресса с прессом Уилмса и обычным гидравлич. прессом установлено, что содержание таннина в сусле, полученном на 1-м и 2-м меньше, чем на 3-м, особенно в прессовых фракциях, а содержание Fe в прессовых фракциях 1-го значительно больше, по сравнению со 2-м и даже с 3-м. Необходимо все металлич. части, соприкасающиеся с вином, изготовлять из нержавеющей стали, после чего пресс может быть с успехом применен для прессования мезги. Г. Валуйко

23016. Бромированные масла в лимонадах. Бенк, Молль (Bromierte Oele in Limonaden. Benk E., Moll F.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 6, 170—172 (нем.)

Обзор литературы по применению при произ-ве лимонадов различных бромированных масел, полученных бромированием оливкового, макового, соевого, льняного и других масел. Библ. 8 назв. С. Кустова

23017. Отдушка безалкогольных напитков. Джейкобс (Beverage flavoring. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 4, 61, 64, 66 (англ.)

Краткий обзор прибавляемых в напитки сахаров к-т и отдушек и предъявляемые к ним требования. Е. Смольянинова

23018. Существующие и проектируемые линии для мойки, наполнения и укупорки бутылок. Слука (Lahvárenské linky dnes a zítra. Sluka Josef), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 431—433 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описание отдельных агрегатов и общая оценка механизированных цехов. А. Е.

23019. Практические указания по приготовлению водных растворов сернистой кислоты для стерилизации бутылок и пробок. Гейсс (Praktische Winke zur Herstellung von wässerigen Lösungen der schwefligen Säure für die Flaschen- und Korksterilisation. Geiss W.), Dtsch. Wein-Zeg, 1957, 93, № 22, 376, 378, 380 (нем.)

Описаны физ.-хим. свойства SO_2 и водн. р-ров SO_2, способы приготовления 1,5- и 2%-ного р-ров SO_2 и мероприятия по предотвращению загрязнения воздуха производственных помещений SO_2. Г. Ошмян

23020. Автомат упаковки бутылок в бумагу. Озолина З. В., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 48

Описан автомат для упаковки бутылок, выполняющий передвижку бутылок с разливного конвейера на транспортер упаковочного автомата и перевод их в горизонтальное положение, резку бумаги, завертывание бутылок, закрутку бумажного чехла у горлышка

и заделку его на донышке, передачу упакованных бутылок на укладку с переводом их в вертикальное положение. Производительность автомата 3000 бутылок в час.
Г. Новоселова

23021 П. **Способ и аппаратура для получения высококачественного этилового спирта** (Procédé et appareillage pour l'obtention d'alcool éthylique de haute qualité), [Lepage, Urbain & Cie]. Франц. пат. 1116645, 9.05.56

Патентуется способ получения спирта (I) высшей очистки, заключающийся в подогреве до 130—140°, при котором примеси I либо разлагаются, либо увлекаются выделяющимися парами I, причем предусматривается также возможность одновременного каталитич. воздействия. Подогрев I производят в трубчатом теплообменнике (ТТ), к основанию которого подводят обрабатываемый I. При подогреве и продвижении через ТТ образуется смесь парообразного и жидкого I. Очищ. жидкий I отводится из верхней части ТТ в сборник готовой продукции через холодильник и спиртовый фонарь, тогда как пары I совместно с примесями и продуктами их разложения отводятся из верхней части ТТ в конденсатор ректификационной колонны. Предусмотрены варианты термохим. очистки I-сырца или ректификата в ТТ в ходе перегонки и ректификации или раздельно. Эффект термохим. очистки I повышается со степенью загрязненности его примесями. При исходном 0,7 *мг%* альдегидов в I, поступающем в ТТ, очищ. I при выходе из ТТ содержит 0,2—0,3 *мг%* альдегидов в пересчете на безводн. I.
Г. Ошмян

23022 П. **Напитки с нормальным пенообразованием.** Тулмин (Normally foam-producing beverages. Toulmin Harry A. Jr) [The Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2758926, 14.08.56

К солодовым напиткам, подвергаемым сбраживанию (напр., к пиву, элю, портеру), добавляют для стабилизации пены 0,5 *г* на 100 *г* напитка карбоксиметилового эфира декстрана, полученного микробиологич. путем. Пример. Пиво сбраживают как обычно и фильтруют через грубый фильтр. К каждым 100 вес. ч. пива добавляют 5 вес. ч. 1%-ного водн. р-ра карбоксиметилдекстрана. Смесь выстаивают 48—76 час. и фильтруют через инфузорную землю. Получают прозрачный р-р красивого цвета, который при наливании образует объемистую, устойчивую пену.
А. Емельянов

См. также: Новая схема произ-ва дрожжей 22836. Исслед. продажных дрожжей 8562Бх. Произ-во кормовых дрожжей 22835. Произ-во этилового спирта из древесины 22827. Отходы целлюлозной пром-сти как сырье для бродильной пром-сти 22831. Ректификация в колонне непрерыв. действия 21710. Расчет тепловой стерилизации бродильных сред 9353Бх. Влияние аскорбиновой к-ты на ОВ — потенциал и качество вина 9354Бх. Сточные воды пивоваренных з-дов 21890, 21907. Катодная защита баков пивоваренных з-дов 21850. История 20271

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

23023. **Вопросы питания в некоторых странах.** Кемпбелл (Food technology in some developing countries. Campbell L. E.), Chemistry and Industry, 1957, № 43, 1396—1400 (англ.)

Соображения об источниках пищевого белка (помимо сухого молока) для улучшения детского питания в слаборазвитых странах (пищевая рыбная мука, продукты из соевых бобов, жмыхов арахиса, семян хлопчатника и кунжутного семени), а также о задачах секций Отдела питания ООН.
А. Емельянов

23024. **Натуральные и искусственные пищевые продукты. Навелье** (Aliments naturels et aliments artificiels. Navellier Pierre), Rev. conserve France et Union franç., 1957, juin, 51—56, 58—61; Cahiers rational., 1957, № 162, 88—114 (франц.)

Доклад на конференции Союза рационализаторов о произ-ве молочных консервов, кофе и хлеба и о значении в питании добавляемых к ним вкусовых, ароматич., красящих, консервирующих, эмульгирующих, антиокислительных и других в-в, как натуральных, так и синтетических. Приведен перечень таких добавок.
Г. Титов

23025. **Гамма-излучение некоторых пищевых продуктов в Швеции. Сиверт, Густафссон, Рюландер** (Gamma radiation from some Swedish foodstuffs. Sievert R. M., Gustafsson S., Rylander C. G.), Arkiv fys., 1957, 12, № 5, 481—489 (англ.)

При исследовании сухого молока, говядины, костей и овощей (образцы 1952—1956 гг.) отмечено во всех случаях заметное повышение их γ-излучения, объясняемое влиянием осадков от разрывов атомных бомб.
А. Емельянов

23026. **Сушка методом сублимации в вакууме. Саву** (Uscarea prin sublimare in vid. Savu A.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 3, 1—4 (рум.)

Рассмотрен механизм сушки сублимацией. Описана опытная установка для замораживания (—30—40°) жидких пищевых продуктов и их сушки сублимацией в течение 7—12 час. при 1 *мм* рт. ст. до влажности 3—4%.
А. Марин

23027. **Определение целесообразной продолжительности стерилизации при консервировании пищевых продуктов. Кызлинк** (Stanovení účelné sterilační doby při konservaci potravin. Kyzlink Vladimir), Průmysl potravin, 1957, 8, № 10, 525—531 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены соотношения между т-рой и эффективностью нагревания при стерилизации консервов. Приведены примерные расчеты режимов стерилизации.
А. Емельянов

23028. **Некоторые виды консервов для детского питания. Кочетова Л. Т.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 20—23

Разработана схема произ-ва гомогенизированных консервов: суп-пюре томатный, суп-пюре мясоовощной с зеленым горошком и пюре из печени с рисом. Измельчение всех составных частей пюре производят одновременно на протирочной машине, установленной за варочным аппаратом.
Г. Н.

23029. **Опыт витаминизации пюреобразных консервов. Кудрова Р. В.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 24—26

При изготовлении опытной партии, в 350 *г* пюреобразных консервов вводили аскорбиновой к-ты (I) 50 *мг*, тиамина (II) 1 *мг* и рибофлавина (III) 1 *мг*. Вкус консервов не изменялся. Потери I после стерилизации составляли 26—64% и после хранения в течение 24 месяцев 6—37% (по сравнению с содержанием в начале хранения). Для предотвращения разрушения I необходимы стеклянные или лакированные жестяные банки. Потери II при стерилизации 37—47%, при хранении 0%. Сохраняемость III 35—50%, хранение не оказывало влияния.
Г. Новоселова

23030. **Опыт работы по усовершенствованию технологических режимов при производстве пищевых концентратов. Федотова Т. Т., Меськи-**

на Ф. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 35

Описаны новые режимы обработки гороха и мелких круп для произ-ва концентратов (гидротермич. обработка), обеспечивающие улучшение качества продукции и повышающие производительность оборудования. Г. Н.

23031. **Сухие пайки для армии. Тишер** (Quick-serve meals for the army. Tischer Robert G.), Food Engng, 1957, 29, № 2, 64—67 (англ.)

Описание разработанных в США сухих пайков, предназначенных для питания армейских групп в различных тактич. условиях атомной войны.
А. Емельянов

23032. **Исследование пищевых продуктов. Пеллет** (Food investigation, 1956. Pellett P. L.), Nature, 1957, 180, № 4591, 844—845 (англ.)

Краткий обзор н.-и. работ, проведенных в 1956 г. Отделом питания М-ва научных и промышленных исследований (Англия). А. Емельянов

23033. **Изучение фунгицидов. V. Определение бутил-*n*-оксибензоата. Сибасаки, Мацуда** (抗黴物質に關する研究. 第5報. パラオキシ安息香酸ブチルの分離定量について. 芝崎勳, 松田敏生), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 7, 282—287, 25 (японск.; рез. англ.)

Разработан метод определения бутил-*n*-оксибензоата в пищевых продуктах (соевом соусе, плодовых соках, уксусе). 5 *мл* продукта обрабатывают (в 2—3 приема) 100 *мл* эфира или этилацетата. Экстракт промывают 3—4 раза 1%-ным р-ром $NaHCO_3$, а затем водой, упаривают в вакууме досуха. Остаток растворяют в 20 *мл* 1 н. NaOH, гидролизуют при 100° в течение 15 мин., подкисляют 3 н. H_2SO_4, экстрагируют $\sim$ 75 *мл* этилацетата, промывают водой, экстрагируют (в 2 приема) $\sim$ 40 *мл* 0,2 н. $NaHCO_3$-Na_2CO_3 (1 : 1), охлаждают $< 3°$, добавляют 2 *мл* 3%-ного водн. р-ра 4-аминоантипирина и 10 *мл* 2%-ного водн. р-ра $K_3Fe(CN)_6$, экстрагируют (в 2 приема) $\sim$ 30 *мл* хлороформа и полученный окрашенный р-р фотометрируют при 460 *мμ*. Часть IV см. РЖХим, 1957, 12433. Г. Новоселова

23034. **О научно-исследовательских работах по зерну во Франции. Шилига** (Francuskie prace naukowo-badawcze z dziedziny przetwórstwa zbożowego. Szyliga Jan), Przegl. zboż.-mlynarski, 1957, 1, № 7, 19—20 (польск.)

23035. **Влияние комбайновой уборки на качество зерновых хлебов. Мейнкс, Вальтль** (Der Einfluß des Mähdrusches auf den Verarbeitungswert von Getreide. Meinx Robert, Waltl Kurt), Bodenkultur, 1957, Sonderh. № 8, 81—88 (нем.)

Исследованиями хлебопекарных качеств пшеницы и ржи комбайновой уборки показано, что оптимальной стадией зрелости является полная зрелость. Дальнейшее созревание зерна ведет к незначительным колебаниям хлебопекарных качеств в положительную или отрицательную сторону. В стадии «желтой» зрелости зерно не достигает еще требуемых для хлебопечения качеств. Статич. обработка материалов показала, что при уборке комбайнами вполне созревшего зерна оно не отличается по качеству от зерна, убранного обычными способами. А. Емельянов

23036. **Сушка горячим воздухом. Тоднем** (Varmluft for tørking. Todnem Odd), Norsk landbruk, 1957, № 19, 398—401, 403 (норв.)

Описаны принципы конструкций зерносушилок.
К. Герцфельд

23037. **Сушка нагретым воздухом одного слоя пшеничного зерна в естественно влажном и увлажненном состоянии. Дитрих** (Warmlufttrocknung von naturfeuchtem und künstlich befeuchtetem Weizen-Einzelkorn. Dietrich N.), Landtechn. Forsch., 1957, 7, № 5, 140—146 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Процесс сушки зерновых хлебов в значительной степени определяется строением зерен, изменением их поверхности и других физ. свойств под действием тепла. При нагревании $\geqslant 50°$ происходит денатурация плазмы алейронового слоя; вследствие этого скорость отдачи влаги увеличивается. Различия в ходе сушки естественно влажной и искусственно увлажненной спелой пшеницы тем больше, чем выше начальная влажность и чем ниже т-ра воздуха сушилки.
А. Емельянов

23038. **Изменение качественного состояния зерна пшеницы, ржи и овса в процессе хранения. Макаров В. В.,** Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 43—65

Приводятся результаты опытного хранения пшеницы (яровой), ржи и овса, проведенного с момента сбора зерна для выяснения изменений в зависимости от типа хранилища, т-ры зерновой массы, влажности зерна, высоты насыпи, внутрискладской подработки и сроков хранения. Зерно хранилось в деревянных и железобетонных силосах элеваторов до 4 лет. Установлено, что всхожесть и энергия прорастания зерна различных культур изменяется независимо от типа хранилищ; наибольшее значение для этих изменений имеет влажность зерна. При перемещении и подработке повреждаются оболочки и зародыш зерна, что снижает его вес, всхожесть и стойкость при хранении. Всхожесть и энергия прорастания зерна снижается со временем хранения, причем величина этого снижения зависит от влажности зерна и внешних факторов. Активность амилазы несколько возрастает, а каталазы падает с увеличением сроков хранения зерна. Клейковина не претерпевает значительных изменений, за исключением растяжимости, которая снизилась через 4 года у твердой с 17 до 10,2 *см*, у мягкой с 18 до 14 *см*. Мукомольные и хлебопекарные свойства зерна не изменились после 4 лет хранения.
А. Емельянов

23039. **Изменение качества зерна пшеницы при длительном хранении. Козлова Л. И., Некрасов Б. П.,** Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 4, 66—80

Приводятся результаты исследования изменений качества 10 партий пшеницы при хранении до 16 лет. Установлено, что при длительном хранении (> 5 лет) зерно становится потускневшим, всхожесть и энергия прорастания его снижаются, причем, потеря жизнеспособности зерна ускоряется после повторной газации и замораживания. Наблюдается снижение гидрофильности коллоидов и уплотнение белковых молекул зерна; клейковина становится более упругой, коротковорвущейся. Тоже наблюдается и при хранении зерна, подвергшегося жесткому режиму сушки. Изменение биохим. и хлебопекарных достоинств зерна в значительной степени зависит от исходного качества зерна. Так, пшеница хорошего качества с содержанием $\geqslant 28\%$ клейковины при хранении в нормальных условиях сохраняет хорошие хлебопекарные свойства при хранении $\geqslant$ 10 лет. А. Емельянов

23040. **О теплоемкости зерна пшеницы. Егоров Г. А.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти 1957, вып. 9, 44—61

Подробно рассмотрены результаты работ по определению теплоемкости (Т) зерна; зависимость Т от влажности и т-ры, влияние сорта, а также данные собственных опытов. На тепловые свойства неподвижного слоя пшеницы влияет стекловидность зерна, что особенно заметно при появлении свободной воды (со-

отношение последней к связанной воде зависит от сорта пшеницы). Для пшеницы с влажностью 10—20% предлагается следующая ф-ла: $C = 0,245 + +0,010\ Wc$, где C — уд. теплоемкость в *ккал/кг. град.* неподвижного слоя пшеницы, Wc — влажность зерна в процентах. Эта ф-ла выражает зависимость C от W независимо от сорта и стекловидности пшеницы. Библ. 30 назв. А. Емельянов

23041. **О механических свойствах зерна при сдвиге.** Наумов И. А., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 10—18

Приводятся данные о прочности зерна при угловой деформации, а также о хрупкости и пластичности его в зависимости от влажности и стекловидности. Они получены на специально сконструированном приборе, приспособленном для разрушения единичных зерен, описание и схема устройства которого приводятся. При одинаковой влажности наибольшее сопротивление сдвигу оказывают зерна твердой пшеницы, затем пшеницы восточных и центральных районов. Сопротивление сдвигу уменьшается с увеличением влажности зерна. При начальном врезании рифли в зерно, зерно мучнистое и влажное обладает пониженной упругостью по сравнению с зерном стекловидным и сухим. Зерно пшеницы с влажностью 10,2—10,5% разрушается при небольших остаточных деформациях. При увлажнении до 16,8—17,2% пластич. свойства его увеличиваются (у пшениц восточных дольше, чем у пшениц центральных районов). А. Емельянов

23042. **Определение твердости зерен и эндосперма.** Хампель (Beiträge zur Bestimmung der Korn- und Mehlkernhärte. Hampel G.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 11, 91—96 (нем.)

Обзор методов. Библ. 15 назв. А. Е.

23043. **Влияние степени спелости на мукомольные и хлебопекарные качества твердой красной озимой пшеницы.** Скотт, Хейн, Финни (Development of the hard red winter wheat kernel in relation to yield, test weight, kernel weight, moisture content and milling and baking quality. Scott Gene E., Heyne E. G., Finney K. F.,), Agron. J., 1957, 49, № 9, 509—513 (англ.)

Исследованы изменения физ. и хлебопекарных качеств пшеничного белка в процессе созревания зерна на 3 сортах озимой твердой пшеницы. Урожайность, натура и вес 1000 зерен, определяемые начиная с 11 дня после цветения до созревания зерна, регулярно увеличивались в течение 26—27 дней после цветения. Максим величины их установлены при 40%-ной влажности пшеницы. Опытными выпечками и характеристикой физ. свойств теста показано, что хлебопекарные качества достигают максимума в тот же период развития зерна. А. Емельянов

23044. **Скрытое поражение плесневыми грибами — причина порчи семян кукурузы.** Акивис С. И., Сообщ. и реф. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 3, 14—15

Для предупреждения плесневения семян кукурузы, снижающего его всхожесть, продовольственные и кормовые качества, применяют активное вентилирование воздухом, сушку початков и зерна. А. Емельянов

23045. **Об автоматизации мукомольной промышленности.** Рейс (Problema automatizării în industria morăritului. Reusz Gheorghe), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 6, 23—26 (рум.)

Рекомендуется заменить на перестраивающихся мельницах и мукомольных комбинатах паровые двигатели и дизельмоторы электродвигателями. Рассмотрены экономич. преимущества снабжения каждого механизма отдельным электромотором, что облегчает управление, контроль и автоматизацию произ-ва и повышает производительность предприятия на 16,5%. Описана примерная схема световой сигнализации работы цеха упаковки муки в мешках и их внутренняя транспортировка до погрузки в вагоны. А. Марин

23046. **Новый мукомольный комбинат в Финляндии.** Грайндрод (New Finnish milling and grain storage plant is the result of co-operative planning. Grindrod John), Australas. Baker, and Millers'J., 1957, 60, № 8, 21, 23, 25 (англ.)

23047. **Измерение величины частиц муки.** Нюре, Шёфтер (A propos de la granulométrie des farines. Nuret H., Schoeffter J.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1957, № 159, 109—121 (франц.)

Критический обзор методов просеивания, седиментации и воздушной сепарации муки. Библ. 8 назв. А. Емельянов

23048. **Перевозка муки в полужестких контейнерах.** Файнгерш А., Бороховский Л., Мукомол.-элеват. пром-сть, 1957, № 10, 22—23

Описание и схематич. чертежи складывающегося контейнера (каркас из металлич. труб, обтянутый водонепроницаемым брезентом) для перевозки муки, крупы и других сыпучих продуктов, емк. 700 *кг*, весом нетто 155 *кг*. А. Емельянов

23049. **Сушка свежеубранного риса. Часть I. Принципы сушки. Часть II. Практические применения.** Десикачар, Субрахманьян (The curing of freshly harvested paddy: Part I. Principles of curing. Part II. Applications. Desikachar H. S. R., Subrahmanyan V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, 16A, № 8, 365—367, 368—370 (англ.)

I. Обработка влажным теплом или пропаривание свежеубранного риса-сырца снижает тестообразование при варке рисовой крупы. Для устранения пожелтений пропаривание ведут при 110° в течение 15 мин. Для сравнения кулинарных качеств риса применено определение вязкости каши, сваренной в определенных условиях, а также определение потерь сухих в-в, осаждаемых 70 об.% спиртом.

II. Для производственных условий предложено пропаривать рис-сырец 15—30 мин. при 100°, затем выдерживать его в течение 1—2 час. перед сушкой в затененном месте. После такой обработки рис приобретает кулинарные свойства старого риса, т. е. не образует клейкой массы при варке. Приводится описание кастрюли и способа приготовления риса в домашних условиях. А. Емельянов

23050. **Влияние обработки кислотой при пропаривании риса-сырца на содержание аневрина в готовом продукте.** Реймонд, Скуайре (The effect of acid treatment during the parboiling of paddy on the aneurin content of the resultant rice products. Raymond W. D., Squires M. J. A., Miss), Colon. Plant and Animal Prod., 1956 (1957), 6, № 2, 117—119 (англ.)

Исследовано содержание аневрина (I) в неполированном и полированном рисе, а также в оболочках и мучели, полученных после предварительной обработки (выдержка в горячей или холодной воде с последующей сушкой) риса-сырца 3 сортов без добавления и с добавлением уксусной к-ты в кол-ве 0,3—0,4%. Показано, что добавление уксусной к-ты в указанных конц-иях, устраняющее неприятный запах, свойственный пропаренному (недоваренному) рису, не оказывает существенного влияния на кол-во I в пропаренном полированном рисе. А. Емельянов

23051. **Обогащение риса витаминами.** Джаканелли (La vitaminizzazione del riso. Giacanelli E.), Selez. tecn. molit., 1957, 8, № 8, 51—54 (итал.)

Описаны 2 метода обогащения риса витаминами. Метод, применяющийся в Павии (Италия), состоит в смачивании неочищ. риса теплой (50°) водой с по-

следующей обработкой паром в автоклаве; крахмал частично превращается в декстрин, а водорастворимые витамины проникают с водой в глубь зерен. Рис приобретает окраску слоновой кости и привкус, к которому легко привыкают. По другому методу рис во вращающихся барабанах опрыскивают конц. р-рами синтетич. витаминов и солей железа, которые образуют на поверхности зерен устойчивые пленки. На 1 ч. такого риса (рис «премикс») добавляют 199 ч. обрушенного риса, тщательно смешивают и используют в кулинарии или, в виде муки, для изготовления кондитерских изделий. А. Марин

23052. **Влияние зараженности зерна насекомыми вредителями на его состояние при хранении. II. Исследования, проведенные с обрушенным, толченым вручную, шлифованным сырым и пропаренным шлифованным рисом. Пингале, Кадкол, Рао, Сваминатхан, Субрахманьян** (Effect of insect infestation on stored grain. II. Studies on husked, hand-pounded and milled raw rice, and parboiled milled rice. Pingale S. V., Kadkol S. B., Rao M., Narayana, Swaminathan M., Subrahmanyan V.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 9, 512—516 (англ.)

Опытами хранения до 8 месяцев образцов риса одного ботанич. сорта (разновидность *Halubbulu*), зараженных рисовым долгоносиком, установлено, что обрушенный рис больше, чем другие образцы, пострадал от насекомых и уже через два месяца был признан непригодным для потребления. Менее всего изменились образцы сырого и пропаренного шлифованного риса. Зараженность риса увеличивает потери крахмала при варке каши, особенно заметно в образцах обрушенного риса. Наблюдается кроме того, увеличение кислотности жира и снижение содержания тиамина. Значительных изменений в содержании азотистых в-в не найдено. Сообщение I см. РЖХимБх, 1955, 2786. А. Емельянов

23053. **О пригодности озимой пшеницы Арнаутки для изготовления макарон. Болдя** (Contributii la studiul calitativ al grîului Arnáut de toamnă pentru fabricarea pastelor făinoase. Boldea Elena), Bul. ştiinţ. Acad. RPR. Sec. biol. şi ştiinţe agric. Ser. agron., 1957, 9, № 2, 113-126 (рум.; рез. русск., франц.)

На основании заводских опытов рекомендовано применение Арнаутки для изготовления макаронных изделий. А. Е.

32054. **Значение поврежденного крахмала в оценке качества пшеницы. Берд** (Role of damaged starch in the evaluation of wheat quality. Bird L. H.), Nature, 1957, 180, № 4590, 815 (англ.)

Повреждение крахмала при помоле вызывает увеличение водопоглотительной способности муки, снижение объемного выхода хлеба и ухудшение структуры мякиша. При определении реологич. свойств теста необходимо учитывать это кажущееся улучшение его физ. свойств, которые лучше всего проверяются в данном случае опытными выпечками. А. Емельянов

23055. **Влияние прорастания пшеницы на качество хлеба. Жофруа** (Effets de l'avarie par germination à la panification. Geoffroy R.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1957, № 159, 126—131 (франц.)

Исследованы 5 образцов пшеницы (1 здоровый, 4 содержащие большее или меньшее кол-во проросших зерен) в мучных болтушках, в опытах с приготовлением теста и выпечкой хлеба. Показано, что присутствие проросших зерен в кол-ве >2% ведет к увеличению диастатич. активности теста, особенно во время выпечки хлеба, и к снижению его качества вследствие более интенсивного превращения α-амилазой крахмала (уже частично измененного) в мальтозу и декстрины. А. Емельянов

23056. **Применение альвеографа Шопена для определения хлебопекарного качества муки. Блоксма** (L'emploi de l'alvéographe Chopin pour la détermination de la valeur boulangère des farines. Bloksma A. H.), Inds aliment. et agric., 1957, 74, № 9—10, 653—657 (франц.; рез. англ.)

Приводятся данные сравнительного определения величин W и V и объемного выхода хлеба. Вычисление последнего по W или V, найденных с помощью альвеографа Шопена, для отдельных образцов муки неточно. Более точные результаты получаются при пользовании средними данными для группы образцов муки. А. Емельянов

23057. **К оценке хлебопекарной способности ржи. Рорлих, Нернст** (Zur Beurteilung der Backfähigkeit von Roggen. Rohrlich M., Nernst Ch.), Mühle, 1957, 94, № 44, 575—578 (нем.)

В результате сравнительного испытания различных методов оценки хлебопекарной способности ржаной муки (цветная р-ция на активность α-амилазы (I), определение содержания декстринов и мальтозы, метод клейстеризации) показано, что между ними нет определенной связи, поскольку они определяют разные стороны разложения крахмала. Максимум вязкости и активности I снижается при небольшом добавлении молочной к-ты, приводящей среду к оптимальному значению pH. Буферные свойства ржаной муки в отношении молочной к-ты зависят от содержания в ней минер. и белковых в-в и влияют на качество теста. Для характеристики хлебопекарных качеств ржаной муки предложено пользоваться одновременно тремя методами (снятие амилограмм, цветная р-ция на I и определение мальтозы). Приводится краткое содержание дискуссии по этому сообщению. А. Емельянов

23058. **Поддержание требуемой температуры теста. Максимович** (Podešavanje temperature testa. Maksimović Milan), Proizv. i prerada brašna, 1957, 6, № 2, 35—36 (сербо-хорв.)

Приведены ф-лы и таблицы, по которым, зная т-ру муки (закваски), определяют т-ру воды, добавляемой к ним при замесе теста, чтобы получить последнее с требуемой т-рой. А. Емельянов

23059. **О брожении теста в хлебопекарном производстве и при изготовлении сухарей. Одо** (La fermentation panaire dans les pâtes de boulangerie et plus particulièrement dans les pâtes de biscottes. Hodeau J.), Rev. techn. ind. aliment., 1957, 4, № 45, 50—61 (франц.)

Обзор физ.-хим. изменений при дрожжевом брожении теста. Библ. 7 назв. М. Серебряков

23060. **Витаминизация хлеба и добавление к нему минеральных веществ. Виськья** (I nuovi concetti nella panificazione integrale e la minaccia del pane sintetico. Vischia Q.), Selez. tecn. molit., 1957, 8, № 9, 111—112 (итал.)

23061. **Опыты определения консервантов в хлебе хроматографией на бумаге. Момтаз эль-Гинди, Древс** (Erfahrungen beim papierchromatographischen Nachweis einiger Konservierungsmittel in Backwaren. Momtaz El-Gindy M., Drews E.), Brot und Gebäck, 1957, **11**, № 10, 224—228 (нем.)

В опытах с 6 образцами ржаного хлеба, приготовленными с добавлением 0,2% сорбиновой к-ты, 0,05% муравьиной к-ты, 0,1% бензоата Na, 0,3% пропионата Ca и смеси 0,1% сорбиновой к-ты, 0,2% пропионата Ca и 0,05% бензоата Na, показана применимость метода круговой хроматографии для определения присутствия этих консервантов в хлебе. Приводится описание метода и фотоснимки хроматограмм. А. Емельянов

23062. **О новом типе хлеба. Москеда-Суарес** (El nuevo tipo de pan: de trigo y arroz. Mosqueda Suarez Alejandro), Acta cient. venezolana, 1957, 8, № 4, 84—87 (исп.; рез. англ.)

Предлагается выпекать пшеничный хлеб с заменой 30% муки рисом. Содержание белков уменьшается при этом до 11,78% вместо 12,73% в пшеничном хлебе, но зато повышается их полноценность. При изготовлении теста необходимо увеличивать кол-во дрожжей на 25% и при прямом тестоведении увеличивать время расстойки теста на 15 мин. А. Емельянов

23063. **Черствение хлеба. Максимович** (Ustojalost hleba. Maksimović Milan), Proizv. i prerada brašna, 1957, 6, № 2, 33—34 (сербо-хорв.)

23064. **Сохранение свежести хлеба теплом. Штефан** (Brotfrischhaltung durch Wärme. Stephan H.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 10, 215—221 (нем.)

Опытным хранением ржаного, пшеничного и смешанного хлеба при т-ре 35—65° и относительной влажности воздуха 50—95% установлено, что лучшие результаты по сохранению свежести хлеба (до 42 час.) получаются при хранении при 50° и относительной влажности воздуха 75—80%. При выпечке хлеба не следует сильно подрумянивать корку, так как при хранении в этих условиях происходит ее дальнейшее потемнение. Напротив, желательно получение глянца на корке. При двухсуточном хранении рекомендуется упаковывать хлеб. А. Емельянов

23065. **Новые машины для хлебопекарен. Липенский** (Nové stroje pro pekárny. Lipenský Jan), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 424—425 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описание автоматич. регистрирующих весов для сыпучих тел, месильной машины и сит для просеивания муки. А. Емельянов

23066. **Оборудование новых хлебопекарных линий в Чехословакии. Барчок** (Strojní vybavení nových pekárenských linek, Barčok I.), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 420—423 (чешск.; рез. русск., франц., англ., нем.)

23067. **Механизированная поточная линия по выработке хлеба Українська паляниця на хлебозаводе № 5 в Киеве. Бугайчук А. Г., Фузик Г. Г., Рыбачук В. Н.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 10, 42—44

Технология произ-ва украинской паляницы, круглого подового штучного хлеба (1 *кг*) с гребешком, изготовляемого на опаре из пшеничной муки 1-го сорта. А. Емельянов

23068. **Предупреждение появления трещин у кексов. Роч** (Das Vermeiden von Haarrissen bei Keks. Rotsch A.), Bäcker und Konditor, 1957, 11, № 7, 20—24 (нем.)

Обсуждаются причины появления мелких трещин у кексов и предлагаются следующие мероприятия: надлежащая выпечка; охлаждение изделий при высокой относительной влажности воздуха и более длительная выдержка свежеиспеченных изделий в тепле; увеличение продолжительности вымешивания теста; замена сахарозы инвертом. Кол-во трещин снижается также при замене муки мелкого помола более грубым, мелкокристаллич. сахара — крупным, а также при увеличении процента жиров в тесте. М. Серебряков

23069. **О возможности уменьшения содержания жиров в изделиях из слоеного теста. Ротте** (Voor korstwerk wordt te veel vetstof gebruikt. Rotte P. G.), Consudel, 1957, 14, № 3, 110—111 (гол.)

23070. **Рецептуры мучных кондитерских изделий. Харуки** （菓子パンの配合について．春木悦夫），製菓パン，Сэйка сэйпан, Baking and Confection, 1957, 23, № 8, 120—121 (японск.)

23071. **Состав карамелизованного сахара, полученного нагреванием. Рамая, Агарвал, Агарвал** (Composition of caramel prepared by heating sugars. Ramaiah N. A., Agarwal S. K. D., Agarwal J. K. P.), Current Sci., 1957, 26, № 3, 81—82 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге установлено, что состав карамелизованного сахара зависит не от природы исходного сахара, а от способа карамелизации. В. Никифорова

23072. **Разработка и освоение поточных линий производства карамели. Смолянницкий М. Е., Соколовский А. Л.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 7, 14—18

Описан опыт работы по организации в СССР поточного произ-ва карамели. Для создания поточных линий был разработан ряд новых непрерывных технологич. процессов: растворения сахара, охлаждения карамельной массы, введения из дозаторов добавочных в-в, обработки и вытягивания массы, одностадийного охлаждения карамели без выстойки. Для осуществления непрерывного производственного процесса были разработаны и освоены новые машины и аппараты: секционный сиропный аппарат, модернизированный вакуум-аппарат, охлаждающая машина с дозаторами, тянульная машина, шкафной охлаждающий аппарат и др. Основная часть поточной линии, включающая оборудование от вакуум-аппарата до шкафного охлаждающего аппарата, показана на схеме. На линии осуществляются процессы уваривания карамельного сиропа, охлаждения и обработки карамельной массы, формования и охлаждения карамели. Внедрение поточных линий обеспечивает повышение производительности труда на 30—50%, улучшение качества продукции, сокращение потребных площадей и потерь. Экономия на 1 *т* изделий составляет ~70 руб. З. Сергеева

23073. **Опыты по ферментации бобов какао в Западной Африке. Хауат, Пауэлл, Вуд** (Experiments on cocoa fermentation in West Africa. Howat G. R., Powell B. D., Wood G. A. R.). J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 2, 65—72 (англ.)

Проведены опыты по ферментации бобов какао в районе Золотого берега в 1954 г. и в Тафо в 1955 г. Изучены сравнительные условия ферментации в кучах, деревянных ящиках, больших и малых стальных сосудах при регулируемой т-ре. В период ферментации определяли изменение влажности бобов, pH семядолей и плодовой мякоти, состав газов, окружающих бобы. Бобы хорошего качества получены при ферментации в ящиках (длительность 6 дней, загрузка 90—317 *кг*, перелопачивание на 2 и 4 сутки). Способ прост и доступен, он вытесняет ферментацию в кучах, хотя в последнем случае также могут быть получены бобы удовлетворительного качества. Как вспомогательное средство для ферментации могут быть использованы стальные термостаты (загрузка 63—226 *кг*). В ящиках успешно ферментируют бобы, извлеченные из плодов через неделю после их сбора, а также из недозрелых плодов. Транспортирование влажных бобов и задержка ферментации на 24 часа после поступления не дает отрицательных результатов. Выход ферментированных и высушенных бобов для Амелонадо 44%, для Амазонии 38%. В. Гурни

22074. **Цвет какао продуктов и шоколада. Коби** (Color in cocoa and chocolate products. Kobe Francis X.), Confect.-Ice Cream World, 1957, 57, № 3, 6, 23 (англ.)

Пищевым законодательством США запрещено добавление красителей в какао-продукты и шоколад, разрешено введение красителей в нестандартизированные полуфабрикаты какао для обсыпки и глазировки тортов и мороженого. Рассмотрены факторы, влия-

ющие на цвет какао-продуктов и шоколадных изделий. В. Гурни

23075. **Исследование влияния моностеарата сорбитана на шоколад. Дак** (A study of the action of sorbitan monostearate on chocolate. Duck William N.), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 7, 14—16 (англ.)

Обзор литературы по применению моностеарата сорбитана для предотвращения седения шоколада. Библ. 7 назв. В. Никифорова

23076. **Нормализация качества шоколадных батонов. Бертен** (La norme du chocolat en tablettes. Bertin Monique), Courrier normalis., 1956, 23, № 132, 615—618 (франц.)

На примере нормализации рецептур и способа обработки шоколадной массы для изготовления батонов с начинкой показано влияние сырья и условий произ-ва на качество готовой продукции. В. Гурни

23077. **Направление и результаты исследований процесса производства шоколада в ФРГ. Хейсс** (Trends and results of chocolate research in Germany. Heiss R.), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 7, 17—21 (англ.)

Обзор работ микробиологич. ин-та в Тринидаде по ферментации бобов какао ин-та пищевой технологии в Мюнхене по изучению изменений аромата шоколада при коншировании, измельчении и разжижении шоколадных масс, а также вопросам седения шоколада и глазури и подбора рациональных упаковочных материалов. М. Антокольская

23078. **Применение шоколада в качестве вкусового вещества. Кемпф** (The use of chocolate as a flavour. Kempf Norman W.), Confect. Manufact., 1957, 2, № 12, 501—502; Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 6, 85—87 (англ.)

23079. **Регулирование кристаллической структуры помады путем изменения соотношений между ингредиентами рецептуры. Кинг** (Croquant to fondant ingredient ratio determines crystal structure. King James A.), Candy Ind., 1957, 109, № 2, 55, 58 (англ.)

Кристаллическую структуру и консистенцию помады можно регулировать путем изменения в рецептуре содержания сахара, патоки, инвертного сиропа и воды. Приведены рецептуры и основные параметры технологич. процесса при изготовлении карамели, помадных, молочных и сбивных конфет с различной консистенцией. З. Сергеева

23080. **Витаминизация конфет хлоргидратом аневрина. Козловский, Мюллер** (Witaminizacja cukierków chlorowodorkiem tiaminy. Kozłowski Z., Müller K.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 342—344 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

Установлено, что в процессе произ-ва конфет разлагается 16,8% добавленного хлоргидрата аневрина. После 3-месячного хранения в магазине остается 0,25% добавленного кол-ва витамина. Обогащение конфет синтетич. витамином B в 118 раз дешевле, чем витаминизирование дрожжевым экстрактом. Введение в изделия кол-ва витамина, обеспечивающего полную суточную его дозу в 100 *г* продукта в течение гарантированного срока их хранения, повышает издержки произ-ва на ~ 6,15%. Г. Новоселова

23081. **Определение и характеристика фенольных веществ плодов. Смит** (The determination and characterization of the phenolic substances of fruit. Smit C. J. B.), S. Afric. Industr. Chemist., 1957, 11, № 5, 93—95 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. А. К.

23082. **Определение дифенила в плодах цитрусовых. Бёме, Бертлинг** (Zur Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten. Böhme Horst, Bertling Ludwig), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, 105, № 4, 311—318 (нем.)

Разработан спектрофотометрич. метод определения содержания дифенила в плодах цитрусовых. После отделения от дистиллата эфирных масел взбалтыванием с конц. H_2SO_4 и последующей обработке р-ра Al_2O_3 р-р спектрофотометрируют при 250 *мμ*. Н. Токмачева

23083. **Микроскопирование пищевых продуктов. 15. Стручковый перец и горчица. 16. Яблоки. 17. Груша и айва. Эссекс, Шелтон** (Food microskopy. 15. The capsicums and mustard. 16. Apple. 17. Pear und quince. Essex C. D., Schelton J. H.), Food, 1957, 26, № 306, 111—113; № 307, 152—153; № 308, 194—195 (англ.)

15. Приведена сравнительная характеристика формы, анатомич. строения и картины микроскопич. исследования стручковых перцев: кайенского (*Capsicum frutescens* L.), паприки (*C. annuum*) и испанского красного перца пимиенто, а также горчицы: черной (*Brassica nigra* Koch.) и белой (*Sinapis alba* L.). Описаны приемы фальсификации этих пряностей и методы обнаружения примесей под микроскопом. 16. Описана техника микроскопич. анализа яблок и продуктов их переработки. Приведены 9 микрофотографий. 17. Описана техника микроскопич. анализа плодов груш и айвы. Сообщ. 14 см. РЖХим, 1958, 19738. В. Гурни

23084. **Физиология созревания в связи с хранением в холодильнике. Влияние срока сбора на длительность хранения и на качество яблок сорта Стейман Уайнсеп. Треккани** (Fisiologia della maturazione in rapporto alla conservazione in frigorifero. Influenza dell'epoca di raccota sulla conservazione e sui caratteri commerciali della mela «Stayman Winesap». Treccani Cesarina Poma), Ann. sperim. agrar., 1956, 10, № 6, 2117—2142 (итал.; рез. англ.)

Для определения степени зрелости плодов были выбраны: р-ция крахмала мякоти с р-ром J в KJ (наиболее стойкий признак), степень окраски плодов, легкость отделения плода от плодоножки. Необходима совокупность всех трех показателей, так как каждый в отдельности в разные годы может меняться. Для опыта брали плоды периферийной части кроны. Установлено, что поздний сбор обеспечивает сохранность плодов при хранении. У плодов раннего срока сбора вкусовые качества хуже, аромат слабее, кислотность выше. Б. Соколов

23085. **Изучение хранения винограда сорта Император в контролируемой атмосфере с фумигацией и без фумигации SO_2. Уота** (Preliminary study on storage of Emperor grapes in controlled atmospheres with and without sulfur dioxide fumigation. Uota M.), Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 250—253 (англ.)

Хранение винограда в течение 177 дней при 0° в герметичной металлич. камере снижало в ~ 10 раз потерю веса при хранении. В атмосфере, содержащей 5% CO_2 и 2% O_2 или 5% CO_2 и 5% O_2, портится 50% винограда, а при 10% CO_2 и 10% O_2 ~ 12%. Введение в камеру 500 *γ/г* SO_2 с интервалами в 7 дней снижает порчу винограда до приемлемого в практике уровня, а 1000 *γ/г* полностью ее предотвращает. При этом улучшается внешний вид винограда (по сравнению с контролем), что объясняют повышенной влажностью воздуха в камере. Г. Новоселова

23086. **Вещества, выделяемые при дыхании плодами, хранящимися в холодильнике. II. Изучение летучих душистых веществ, выделяемых персиками сорта Хале во время созревания при 3—20°. Дарета, Форти, Монцини** (Il problema del prodotti di respirazione delle frutta conservate in celle frigo-

rifere. Nota III. Ricerche sui composti odorosi volatili emessi da pesche «Hale» durante la maturazione alle temperature di 3° C a 20° C. Daghetta Alberto, Forti Giorgio, Monzini Andrea), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 1, 321—327 (итал.; рез. англ.)

Изучено содержание эфиров, спиртов, к-т и карбонильных соединений в летучих душистых в-вах, выделяемых персиками Хале при 3 и 20°. А. Марин

23087. **Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. 6. Замороженная земляника в мелкой расфасовке. Гуаданьи, Ниммо, Джансен** (Time-temperature tolerance of frozen foods. 6. Retail packages of frozen strawberries. Guadagni D. G., Nimmo C. C., Jansen E. F.), Food Technol., 1957, **11**, № 7, 389—397 (англ.)

При прочих равных условиях скорость изменения качества земляники, замороженной в сахаре (4 : 1), ухудшение вкуса, изменение окраски, понижение содержания аскорбиновой к-ты зависит от района произрастания ягод, от сезонных климатич. условий, и, в основном, от способа упаковки. Наилучшие результаты дает упаковка земляники в герметич. тару. При хранении земляники при т-ре выше —18° повышение т-ры хранения на 3° увеличивает скорость понижения качества в 2—3 раза. При —7° заметное ухудшение качества ягод наступает через 4—6 недель. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 12791. Т. Сабурова

23088. **Овощи для консервирования. Харди** (Vegetables for the cannery. Hardy Eric), Canning and Packing, 1956, **26**, № 306, 5; № 307, 6 (англ.)

7. Шпинат. Описание общепринятой технологии консервирования шпината в виде пюре или цельных листьев, залитых 1—1,5%-ным р-ром NaCl. Указывается на высокую питательную ценность шпината, богатого солями Fe, P, K, аскорбиновой к-той и содержащего значительное кол-во витамина B_2.

8. Репа и брюква. Краткое описание технологии консервирования брюквы и репы (богатых минер. солями) ломтиками. Они хорошо сохраняются в сыром виде и консервируются в меньшем кол-ве, чем другие овощи. Сообщение 6 см. РЖХим, 1956, 73541. Т. Сабурова

23089. **Улучшить качество сушеного картофеля и овощей. Волков Е. Н., Шеламова А. С.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 1—3

Рассмотрены пути повышения качества сушеного картофеля и овощей и снижения потерь при их произ-ве и хранении. Г. Н.

23090. **Изменение физико-химических показателей сушеных быстроразваривающихся корнеплодов и капусты в процессе хранения. Бугрова Л. Н.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 31—33

Установлено, что качество быстроразваривающихся сушеных моркови, свеклы, капусты и овощей обычной сушки, выработанных на одном произ-ве, не ухудшалось за 12—13 месяцев опытного хранения. Все образцы лучше сохранялись в герметич. таре. Для быстроразваривающейся капусты обязательна герметич. тара. Бланшированносульфитированная быстроразваривающаяся капуста хорошо сохранялась в течение 13 месяцев даже в негерметич. таре. Г. Новоселова

23091. **О причинах потемнения маринованной пастеризованной капусты и способе сохранения ее натурального цвета. Марх А. Т., Фельдман А. Л., Кротов Е. Г., Каган И. С., Марх З. А.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 14—16

Установлено, что потемнение маринованной капусты обусловлено р-циями меланоидинообразования и распадом аскорбиновой к-ты на в-ва, образующие с аминокислотами окрашенные соединения типа меланоидинов. Меньшую роль играют продукты окисления фенолов, соединений железа и сульфиды металлов. Добавление сухих специй усиливает потемнение. В воде, используемой для изготовления маринованной капусты, допустимо содержание солей Fe $\leqslant$ 0,3 *мг/л*. Обязательно бланширование в воде в течение 1 мин. с последующим охлаждением. Обработка перед бланшированием 0,23%-ным р-ром SO_2 в течение 3 мин. сохраняет белый цвет консервов. Сульфитация капусты сохраняет при мариновании до 50% аскорбиновой к-ты. Желательна вакуумизация банок с маринованной капустой. Г. Новоселова

23092. **Продукты из плодов хлебного дерева. VI. Консервированные незрелые плоды хлебного дерева в рассоле или остром соусе. VII. Сушеные и соленые маринованные незрелые плоды хлебного дерева. Бхатия, Сиддапа, Лал** (Development of products from jack fruit. Part VI. Canned green jack fruit in brine and in curry. Part VII; Dried green jack fruit & jack pickle. Bhatia B. S., Siddappa G. S., Lal Girdhari), Indian Food Packer, 1956, **10**, № 8, 7—8, № 9, 13—14 (англ.)

VI. Нарезанные кубиками незрелые плоды хлебного дерева укладывают в жестяные банки, заливают горячим 2%-ным р-ром NaCl, эксгаустируют и стерилизуют. По другому способу нарезанные кубиками плоды хлебного дерева иногда в смеси с другими овощами, заливают острым соусом, в рецептуру которого входят растительное масло, соль, пюре из тамаринда, горчица, перец и другие пряности. Полученные консервы хорошо сохраняют свое качество при 20° в течение 15 месяцев.

VII. Перед сушкой незрелые плоды рекомендуется погружать на 30 мин. в 0,1%-ный р-р $K_2S_2O_5$. Солнечная и огневая сушка дают продукт одинакового качества. Высушенный продукт хорошо набухает в кипящие воде в течение 15 мин. В герметичной таре сушеные плоды хлебного дерева хорошо сохраняются при $\sim$20° в течение одного года. При посоле нарезанные ломтиками плоды хлебного дерева заливают р-ром соли, постепенно повышая конц-ию рассола до 15%, добавляя 2% сахара. Процесс брожения ведут до содержания в рассоле 0,7% молочной к-ты. Затем плоды вымачивают в воде для удаления избытка соли и заливают уксусным маринадом с добавлением или без добавления растительного масла и сахара. Приведены рецептуры маринадов. Часть V см. РЖХим, 1958, 19645. Т. Сабурова

23093. **Развитие сырьевой базы консервной промышленности. Луговкин В. Д.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 16—19

Рассмотрены пути обеспечения сырьем предприятий, вырабатывающих овощные консервы. Г. Н.

23094. **Сорта сладкого перца для консервирования. Вишневский С. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 34—37

Приведены данные, характеризующие качество и динамику поступления на консервные з-ды плодов перца, основного принятого для изготовления консервов «Перец фаршированный» сорта Болгарский 79, а также рекомендуемых сортов Крымский белый, Армянский круглый 67, Консервный красный 211. Г. Новоселова

23095. **Улучшение технологии производства консервов из стерилизованного зеленого горошка. Попов** (Подобряване технологията при производството на консервата стерилизиран зелен грах. Попов В.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 7, 30—34 (болг.)

Присутствие NaCl вызывает в консервах из зеленого горошка помутнение заливки и образование белого осадка на дне банок. Установлена возможность сокращения длительности стерилизации и, следова-

тельно, улучшения качества консервов и снижения содержания NaCl в заливке, в особенности при стерилизации консервов ≥ 20 мин. А. Марин

23096. **К вопросу о выборе рациональной конструкции поверхности нагрева паромасляной печи. Смирнов Н. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 20—23

На основании анализа различных конструкций поверхностей нагрева паромасляных печей для обжаривания овощей и рыбы рекомендуется однорядная поверхность нагрева с уд. поверхностью нагрева 10,5 *м²/м²*. Г. Н.

23097. **Хранение консервной продукции на складах консервных предприятий в разборных металлических клетях. Гердт П. А.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 25—26

Описана конструкция металлич. разборной клети для штабелирования банок без применения фанеры. Клеть для одного штабеля состоит из 6 разборных секций (321 × 1425 × 1425 *мм*), каждая из которых по высоте вмещает 3 банки 83-1 или 2 банки 83-2. Вместимость штабеля 4426 банок. Г. Н.

23098. **Усовершенствование поводка этикетировочного автомата. Тимофеев А. Г.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 24—25

Описано изменение конструкции толкателя на поводке этикетировочного автомата Одесского консервного з-да им. Калинина. Толкатель сделан съемным (обеспечена возможность его установки на любой высоте в зависимости от размера банки) и двойным (касается верхней и нижней части банки во избежание опрокидывания). Г. Н.

23099. **Уход за оборудованием на консервных заводах. Уэст** (Maintenance and the small canner. West John H.), Canad. Food. Inds, 1957, **28**, № 6, 16—18 (англ.)

Перечень мероприятий по уходу за зданиями и оборудованием на малых консервных з-дах по переработке плодов и овощей. С. Светов

23100. **Технология плодовых соков и проблема качественных норм и предписаний для соков. Бурмейстер** (Über die Technologie der Fruchtsäfte und die Problematik ihrer Qualitätsnormen und Deklarationsvorschriften. Burmeister H.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, **53**, № 5, 109—116 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. Н. Т.

23101. **Новые фруктовые соки. Самсонова А. Н., Ресина Н. Г.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 16—20

Описаны опыты произ-ва соков с добавлением тонкоизмельченной мякоти, выпускаемых за рубежом под названием «жидкие плоды». (В США к сокам добавляют 3—10% мякоти, в Чехословакии 50—60%). Клюкву, черную смородину, землянику, крыжовник после термич. обработки или без нее дробили и измельчали на протирочной машине, смешивали с сахарным сиропом, гомогенизировали в гомогенизаторе типа ОГБ и деаэрировали в вакуум-аппарате. Разлив, укупорку и стерилизацию проводили так же, как при произ-ве абрикосового сока. Полученные соки имели хорошие органолептич. свойства. Для произ-ва яблочного сока эта схема не пригодна. Яблоки измельчали на томатной дробилке ХДМ, отжимали при помощи экстрактора сок с частицами мякоти и гомогенизировали. Содержание мякоти и выход сока зависят от степени измельчения и от степени зрелости яблок. Стабильность соков с мякотью обусловлена величиной частиц мякоти и вязкостью жидкой фазы. Произ-во соков с мякотью возможно на отечественном оборудовании. Г. Новоселова

23102. **Консервирование плодов мгновенным замораживанием. Бамберже** (La conservation des fruits par la congélation ultra-rapide. Bamberger Jean), Fruits, 1957, **12**, № 4-5, 223—225 (франц.)

Мгновенное замораживание (МЗ) сохраняет питательную ценность плодов и предохраняет их от порчи. Вполне спелые, здоровые и не очень крупные плоды немедленно после сбора замораживают при −18° и хранят также при −18°. Землянику замораживают с добавкой сахара (1 вес. ч. : 4 вес. ч.), малину с легким опудриванием сахаром, смородину иногда с добавкой 10% сиропа, вишню без косточек с сахаром; крыжовник в незрелом состоянии; абрикосы и мирабель без косточек, после их смачивания р-ром аскорбиновой к-ты или SO_2. По другому способу плоды замораживают в 40—50%-ном сиропе с добавлением 1% аскорбиновой к-ты. Может быть заморожена также мякоть плодов и ягод с дальнейшим хранением при −15°. Ее используют для варенья и приготовления соков. Качество соков не изменяется при замораживании. Содержание аскорбиновой к-ты остается высоким. Замороженные плоды упаковывают в коробки с обертыванием целлофаном или парафинированным картоном. Во Франции в 1956 г. выпущено 1719 *т* замороженных плодов. С. Матвеев

23103. **Сушка плодовых соков лиофилизацией. Конан** (A propos de la lyophilisation des jus de fruits. Conan Jean), Fruits, 1957, **12**, № 4-5, 227—229 (франц.)

Сообщение о проведенных во Франции опытах по сушке соков апельсинов, лимонов, ананасов, персиков, земляники, томатов, винограда. Результаты получены вполне удовлетворительные. Сухие соки легко растворяются в воде, полученные соки имеют вкус свежих. Анализ показал, что сушка лиофилизацией не вызывает хим. изменений соков. С. Матвеев

23104. **К вопросу о производстве концентрированных томатопродуктов. (В порядке обсуждения). Мойжес М. А.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 8, 2-7

Рассмотрена необходимость и пути увеличения произ-ва томатов в зонах консервных з-дов, повышения содержания сухих в-в в сырье и эффективности использования оборудования и производственной площади. Экономически не целесообразно уваривать томатную пульпу только до 20% (вместо 30%). Сокращение уровня максим. поступления в пик сезона в значительной степени увеличит сезонную выработку продукции. Г. Новоселова

23105. **Молочная промышленность в Дании. Де** (Dairying in Denmark. De Sukumar), Indian Dairyman, 1957, 9, № 4, 151—156; № 5, 204—207 (англ.)

23106. **Влияние муки из подсолнечного жмыха на свойства молока. Аннибальди** (Influenza della farina di neuk sulle caratteristiche del latte. Annibaldi Sergio), Latte, 1957, **31**, № 10, 681—682 (англ.)

Физ.-хим. и микробиологич. анализы молока показали, что в основном состав молока не изменялся при добавлении к суточному рациону дойных коров муки из подсолнечного жмыха (в первые 9 дней по 2 *кг*, в следующие по 4 *кг*) за исключением незначительного повышения азотистых в-в (до 3,7%) и золы (до 0,65%) и малого снижения жиров (до 3,1%), лактозы (до 4,7%) и кислотности. А. Марин

23107. **Влияние температуры и времени на отстаивание сливок в молоке коров, буйволиц, овец и коз. Фахми, Сирри, Сафват** (Effect of temperature and time on the creaming of cow, buffalo, sheep and goat milk. Fahmi A. H., Sirry I., Safwat A.), Indian J. Dairy Sci., 1956, 9, № 2, 80—86 (англ.)

Объем слоя сливок при отстаивании зависит от т-ры. При 22° максим. объем слоя сливок (ОСС) в коровьем и буйволином молоке наблюдался через 2 дня,

в козьем и овечьем молоке ОСС увеличивался до 5-го дня. При 10° в коровьем молоке максим. ОСС отмечался в первый день и затем понижался, в буйволином, овечьем и козьем молоке ОСС увеличивался в течение 5 дней и достигал большей величины, чем при 22°.
Н. Баранов

23108. **Изучение редуцирующих свойств молока. Роль ксантиноксидазы. Нильссон** (Studies concerning the reducing properties of milk. The role of xanthine oxidase. Nilsson Gerda), Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1954 (1955), **21**, 445—456 (англ.)

Найдено, что молоко (М) от коров, больных маститом, имеет повышенное содержание ксантиноксидазы по сравнению с М здоровых коров. Рекомендуется прямое определение падения окислительно-восстановительного потенциала по р-ции Шардингера. К 10 *мл* М добавляют 0,25 *мл* р-ра, содержащего 5 *мл* насыщ. р-ра метиленового голубого, 5 *мл* формалина и 190 *мл* воды и определяют время обесцвечивания. Эта р-ция пригодна для быстрого диагностирования мастита на фермах, а также для определения примеси М коров, больных маститом, к нормальному. Библ. 20 назв.
Л. Карунина

23109. **Болезнетворные бактерии в молоке и молочных продуктах** (Krankheitserreger in Milch und Milchprodukten. I. H.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 73, 493—494 (нем.)

Обзорная статья.
Н. С.

23110. **«Bacto-strip» — новый метод определения *B. coli*, дрожжей и плесеней на молочных и сыродельных заводах. Шнейдер** (Bacto-strip ein neues Verfahren fur den Coli-, Hefe- und Schimmelnachweis im Molkerei- und Käsereibetrieb. Schneider K.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 45, 315 (нем.)

При контроле по методу Bacto-strip применяют полоски бумаги, пропитанные питательной средой, благоприятной для определяемой группы бактерий. Данным методом можно определять наличие в молоке и молочных продуктах бактерий группы кишечной палочки, дрожжей и плесеней. Приведен состав питательных сред для каждой группы микроорганизмов. Вследствие своей простоты метод Bacto-strip может найти широкое применение при контроле произ-ва даже при отсутствии хорошо оборудованных лабораторий.
В. Богданов

23111. **Статистический анализ результатов сортировки молока по качеству на основании подсчета бактерий чашечным способом, редуктазной и резазуриновой проб. Гаррис, Томас, Блэк** (A statistical analysis of reduction times in relation to plate counts. Harris Eugene K., Thomas Robert C., Black Luther A.), J. Milk and Food Technol., 1956, **19**, № 9, 243—247 (англ.)

Сравниваются результаты сортировки 407 образцов молока по качеству (на классы A, B и C) разными способами в различные периоды года. При низком содержании бактерий процент несоответствия между результатами хим. и бактериологич. оценки выше, чем при высоком.
Г. Титов

23112. **Гомогенизация молока в клапанном гомогенизаторе. Барановский Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 2, 29—33

Дана общая гидравлич. характеристика гомогенизирующего клапана. Высота клапанной щели (КЩ) зависит от удельного расхода жидкости, проходящей через клапан, ее вязкости, размера клапана и давления гомогенизации. Определен вид этой зависимости. При гомогенизации молока основная часть энергии расходуется на повышение скорости движения жидкости в начале КЩ, где в связи с этим происходит резкое падение давления жидкости. Градиент скорости по сечению потока, длина КЩ, а также скорость потока на выходе струи из-под клапана не оказывают заметного влияния на степень дисперсности гомогенизированного молока. Гидравлич. фактором, определяющим последнюю, является скорость потока при входе его в КЩ. Предложено новое объяснение механизма диспергирования в клапанном гомогенизаторе (Г). Средний диаметр жировых частиц в гомогенизированном молоке изменяется пропорционально квадратному корню из давления гомогенизации и может быть определен по ф-ле $d_{ср} = 12/\sqrt{\Delta p}$, где $d_{ср}$ — средний диаметр шариков в μ, Δp — перепад давлений в *атм*. Рабочий орган Г можно рассчитывать при проектировании на различную высоту КЩ (обычно от 40 до 80 μ при давл. 200 *атм*). Внутренний диаметр клапана Г может быть определен по удельному расходу и производительности. Характер зависимости степени дисперсности от давления свидетельствует о нецелесообразности применения при гомогенизации очень высокого давления; последнее может быть снижено с 250—300 до 120—140 *атм*.
А. Титов

23113. **Замороженное молоко. Антониани** (Il latte congelato. Rivendichiamo un primato italiano. Antoniani Claudio), Alimentazione, 1956, **6**, № 4, 5—8 (итал.)

Изложены результаты опытов по замораживанию молока при —25 и —40°. Молоко через 5 месяцев сохранило полностью свои физ.-хим. свойства.
А. Марин

23114. **Йогурт и другие кисломолочные продукты, приготовляемые на чистых культурах. Часть III. Дэйвис** (Yoghurt and other cultured milks. Part III. Davis J. G.), J. Soc. Dairy. Technol., 1956, **9**, № 4, 160—165 (англ.)

Изложены пороки йогурта, его действие на желудочно-кишечный тракт; дана краткая характеристика кисломолочных продуктов на чистых культурах, вырабатываемых в разных странах. Часть II см. РЖХим, 1957, 70517.
Г. Т.

23115. **Влияние фермерской обработки на качество сливок в производстве масла. Хиллиг, Джордан** (The effect of farm practices on cream quality in the manufacture of butter. Hillig Fred, Jordan R. C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 2, 454—468 (англ.)

Описано влияние различных способов обработки сливок на фермах на содержание в них водонерастворимых жирных к-т и их разложение под влиянием различных факторов.
Н. Баранов

23116. **Актуальные вопросы изготовления стойкого в хранении сливочного масла. Кёнен** (Aktuelle Fragen der Lagerbutter-Herstellung. Koenen Karl), Molk.- und Käser.-Ztg, 1956, **7**, № 45, 1531—1535 (нем.)

Рассмотрено значение для стойкости сливочного масла кормов, характера и качества закваски, пастеризации, биологич. и физ. созревания сливок, а также сбивания, промывки, посолки, обработки и упаковки масла, условий его хранения, оттаивания замороженного масла и его расфасовки.
А. Т.

23117. **Аномалия, встречающаяся в натуральном коровьем масле. Армандола** (Anomalie riscontrate nei burri genuini. Armandola Paolo), Latte, 1956, **30**, № 6, 421—422 (итал.; рез. англ.)

У образцов натурального коровьего масла, выработанного маслозаводами провинции Наварра с 2 октября 1955 г. по 28 апреля 1956 г. число Поленске изменялось от 1,2 до 2,7; число Вольни от 20 до 29 и коэф. рефракции от 44 до 50. На показатели натурального масла влияют порода и возраст животного, состояние здоровья, питание, период лактации.
Б. Хавкина

23118. Привкус кокосового масла как порок молочного жира. I. Выделение веществ, образующих привкус, из молочного жира и их идентичность с δ-декалактоном. Кини, Паттон (The coconut-like flavor defect of milk fat. I. Isolation of the flavor compound from butter oil and its identification as δ-decalactone. Keeney P. G., Patton Stuart), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 8, 1104—1113 (англ.)

Появление привкуса кокосового масла в молочном жире при хранении и нагревании связано с присутствием в нем лактонов и декалактонов. Выделенные в-ва, образующие этот привкус, оказались тождественны с δ-декалактоном (лактон 5-оксикаприновой к-ты). Методом хроматографии на бумаге получен гомологич. ряд γ-лактонов. Аналогично можно получить гомологич. ряд δ-лактонов. Н. Бойко

23119. Маслоизготовитель непрерывного действия. Машек (Kontinuální zmáselňovač. Mašek A.), Strojírenství, 1957, 7, № 8, 629—630 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описание новой конструкции маслоизготовителя, позволяющей организацию механизированных линий непрерывного произ-ва масла. А. П.

23120. О пригодности различных методов для доказательства разбавления пахты водой. Кирмейер, Пирнер (Über die Eignung verschiedener Methoden zum Nachweis der Wässerung von Buttermilch. Kiermeier Friedrich, Pirner Gertraud), Z. Lebensmittel-Untersuch. und- Forsch., 1956, 103, № 6, 437—441 (нем.)

Изучалась пригодность методов определения содержания золы, т-ры замерзания, коэф. рефракции и плотности для определения разбавления пахты водой. Метод определения т-ры замерзания не пригоден, так как отсутствует линейная зависимость последней от добавления воды, и метод дает большие ошибки. Для массового контроля свежей пахты рекомендуется определение плотности по Шульцу и Дигезеру (Schulz M., Digeser A., Molkerei-Ztg (Hildesheim), 1937, 51, 781), не требующее сложной аппаратуры и быстрое по выполнению. Для контроля пахты, хранившейся > 48 час., пригоден только метод определения содержания золы. Е. Жданова

23121. Связь научно-исследовательской работы и практики в сыроделии. Альфонзус (Eine Brücke zwischen Wissenschaft und Praxis in der Käserei. Alfonsus Herbert), Milchwissenschaft, 1956, 11, № 12, 454—459 (нем.)

Обсуждение основных задач сыроделия. Краткий обзор достижений в произ-ве сыров. Предложены мероприятия по улучшению качества немецких сыров. В. Б.

23122. Необходимость и целесообразность применения чистых культур, Древес (Notwendigkeit und Zweckmässigkeit der Verwendung von Reinkulturen. Drewes Karl), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 36, 1213—1215 (нем.)

Для произ-ва кисломолочных сыров необходимо применять творог с кислотностью 400—450° Тернера и pH 3,8—4,1. Достижение достаточной и равномерной кислотности творога возможно только с помощью спец. культур, содержащих наряду с обычными молочнокислыми стрептококками палочки. Для крупных предприятий рекомендуется применять быстрое сквашивание при 41—42° с добавлением 1—1,5% закваски. На небольших предприятиях следует применять обычный способ, с добавлением 4—5% культур при 35—38°. Рекомендуется использовать чистые культуры для масла, с добавлением ¼ молочно-кислых палочек, или культуры для йогурта. Культуры плесеней используют в виде конц. суспензий. В. Фавстова

23123. Содержание белка, выход и реализация сыра. Фрикке (Eiweißwert, Käseausbeute und Käseverwertung. Fricke Albert), Dtsch-Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 47, 1603—1604 (нем.)

Обзорная статья В. Ф.

23124. Аминокислоты и амины, содержащиеся в эмментальском сыре на 180 день созревания (экспериментальные исследования). Часть III. Салерно, Де-Паолис (Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio emmenthal a 180 giorni di eta. (Ricerche sperimentali) Nota III. Salerno Alberto, De Paolis Polito), Latte, 1956, 30, № 9, 664—666 (итал.)

В процессе созревания эмментальского сыра содержание почти всех свободных аминокислот имеет тенденцию сперва к увеличению, затем к уменьшению и последующему увеличению. Содержание глицина, тирозина, аланина, глутамина и треонина уменьшается до 90-го дня созревания, а затем увеличивается, не достигая, однако, первоначальных кол-в. Тирамин (I) и аминомасляная к-та (II) сохраняются в минимальных величинах до 30—90-го дня, достигая к 180-му дню значительного содержания (I 0,20—0,40, II 0,10—0,30 *мг/г*). Изменение содержания аминокислот отражает возможные изменения бактериальной флоры во время созревания сыра. Часть II см. РЖХим, 1958, 12905. Н. Славина

23125. Сыр стилтон. Скотт (Stilton cheese. Scott R.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1956, 18, № 271, 9—12. Repr. Dairyman (англ.)

История произ-ва и распространение сыра стилтон, краткое описание технологич. процесса. Н. Б.

23126. Вопросы качества продукции на заводах, вырабатывающих тильзитский и аппенцельский сыр. Техника выработки и применение сычужного фермента. Шеллибаум (Qualitätsfragen in der Tilsiter und Appenzeller-Käserei. Lab- und fabrikationstechnische Neuerungen gegen Vielsatz. Schällibaum U.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, 82, № 20, 129—131 (нем.)

23127. Упаковка сыра и хранение его в домашних условиях. Часть I. Уирмот (Cheese packaging (with a note on domestic storage of cheese). Part I. Wearmouth W. G.), Dairy Inds, 1956, 21, № 9, 695—697 (англ.)

При хранении нарезанного сыра чеддер и чешир в комнатных условиях при 15,5° и относительной влажности 80% и в домашнем холодильнике при 2,2° и относительной влажности 60% потеря влаги была почти одинаковой и после 8 дней сыр был непригоден в пищу. При хранении сыра в коробках в холодильнике происходило быстрое плесневение, но замедлилось высыхание сыра. Завертывание сыра в полиэтиленовую пленку замедляет высыхание в течение первых трех недель, предотвращает появление плесеней при < 4,4° и дает возможность сохранять сыр в течение ⩾ 1 недели при 4,4—7,2°. Л. Карунина

23128. Микрофлора мяса и мясных продуктов. Лат (Mikroflora masa a masných výrobků. Lat Jaromir), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 342—343 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обсуждена необходимость разработки единых показателей для микробиологич. оценки мяса и колбасных изделий. Отмечено, что при оценке соленого мяса и мясных продуктов нельзя руководствоваться теми же принципами, что и при оценке свежего мяса, воды или молока, так как некоторые виды микроорганизмов, являющиеся показателем недопустимого загрязнения в перечисленных продуктах, принимают участие в образовании окраски, аромата или в созревании соленого мяса или колбасных изделий. А. Прогорович

23129. **Сохранение скоропортящихся пищевых продуктов при помощи антибиотиков.** Тейлор (Antibiotics extend the freshness of perishable foods. Taylor J. H.), Agric. Rev., 1956, 2, № 4, 37—39 (англ.)

Обзор по вопросу применения хлортетрациклина для консервирования битой птицы, мяса и рыбы. А. Травин

23130. **О практическом значении оценки качества мяса.** Шён, Стосек (Zur Fleischqualitätsforschung in ihrer Bedeutung für die Praxis. Schön L., Stosiek M.), Fleischwirtschaft, 1957, 9, № 10, 619—620 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. П.

23131. **Пенообразование как один из показателей качества яиц.** Шепула (Pienistość jako jeden z parametrów oznaczania jakości masy jajowej. Szczepula Wanda), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 8, 329—333 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан метод определения пенообразования замороженной яичной массы (объемный и весовой). Установлена зависимость между частичной денатурацией белковых в-в и содержанием воды в яичной массе, определяемом рефрактометрически. С. Светов

23132. **Хранение трески во льду.** Хансен (Icing cod with salt water ice. Hansen Paul), Industr. Refrig., 1956, 131, № 5, 20, 51; World Refrig., 1957, 8, № 1, 53—55 (англ.)

Для хранения трески применяли 3 вида льда: пресноводный, из соленой воды, содержащей 1% соли, и из морской воды, содержащей 3% соли; соотношение льда к рыбе 3 : 2. Рыба, охлажденная во льду из пресной воды, имела т-ру от —0,2 до —0,4° в течение всего периода хранения при т-ре окружающего воздуха 2—5°; во втором случае т-ра рыбы в течение первых дней колебалась в пределах от —0,3 до —1°, затем снижалась до —1,3° и снова возрастала в конце второй недели до —0,5°. Рыба, помещенная в лед из морской воды, на третий день имела т-ру —2°, которая повысилась на 17-й день до —0,5°; при этом содержание соли во льду снизилось с 3 до 0,1%. Образование кристаллов льда в мясе рыбы наблюдалось при т-ре —0,8°. Структура ткани и вкус трески не изменяется при хранении во льду из морской воды. Нежелательное действие на рыбу более концентрированного р-ра соли, собирающегося при таянии льда на дне ящиков, можно предотвратить добавлением небольшого кол-ва пресной или морской воды ко льду во время замораживания. С. Елманов

23133. **Изменения температуры карпа и линя при хранении во льду из морской воды.** Сави, Браччо (Ricerche sul comportamento della temperatura in carpe ed in tinche immesse in ghiaccio d'acqua di mare. Savi Paolo, Braccio Guido), Freddo, 1956, 10, № 4, 45—47 (итал.)

При хранении рыбы во льду из морской воды при т-ре воздуха 19° т-ра внутри мышечной ткани рыб через 1 час снизилась до —1—0°. Дальнейшее понижение т-ры не наблюдалось. А. Марин

23134. **Изучение физико-химических свойств морских продуктов. I. Набухание, эластические свойства и термическое сокращение сухой каракатицы.** Кисимото, Мицухаси, Фудзита (Studies on physico-chemical properties of marine products and related substances. I. Swelling and elastic behavior of thermally contracted dried cuttle-fish. Kishimoto Akira, Mitsuhashi Kaoru, Fujita Hiroshi), Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 5, 289—292 (англ.)

Рассмотрена зависимость степени полного набухания образцов сухой каракатицы в воде и р-рах Na-бисульфита и мочевины различной конц-ии от т-ры, а также напряжение термич. сокращения образцов при нагревании их в воде и указанных р-рах при различных т-рах. С. Елманов

23135. **Изучение процесса порчи японского рыбного паштета камабоко. IX. О красной пигментации при порче.** Кимата, Каваи (水產煉製品の腐敗に關する研究. XI.赤變について. 木俣正夫, 河合章), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, 22, № 7, 440—443 (японск.; рез. англ.)

Появление на поверхности паштета при его порче красных пятен является результатом жизнедеятельности бактерий *Serratia marcescens* Bizio. Часть VIII см. РЖХим, 1958, 9736. В. Гурин

23136. **Хроматографическое изучение некоторых соединений обжаренного кофе.** Клементс, Детеридж (A chromatographic study of some of the compounds in roasted coffee. Clements Robert L., Deatherage F. E.), Food Res., 1957, 22, № 2, 222—232 (англ.)

Хроматографический метод применен для изучения нелетучих к-т и кислых и нейтр. карбонильных соединений зеленого и обжаренного кофе и для изучения в-в, осаждаемых к-той из заваренного кофе. Этот метод позволяет определить ингредиенты, от которых зависит вкус и аромат кофе. Методом хроматографии на бумаге обнаружено 10 нелетучих ингредиентов; 7 из них флуоресцировали в УФ-свете и по крайней мере 6 оказались фенолами. Колонка забуференного силикагеля показала присутствие значительных кол-в пяти летучих к-т. 4 из них ориентировочно идентифицированы как валерьяновая, масляная, пропионовая и уксусная к-ты. 5-я не соответствовала какой-либо простой алифатич. к-те. Уксусная к-та оказалась преобладающей. В продуктах кислотного гидролиза в-в, осаждаемых к-той из заваренного кофе, обнаружено 9 аминокислот. А. Кононов

23137. **Регулирование влажности табака на Клужской сигаретной фабрике.** Ионеску (Constatări privind dozarea umidității tutunului la fabrica de țigarete din Cluj. Ionescu Angelo), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 20—22 (рум.)

Изучены способы дозирования влажности табака и методы контроля влажности производственных партий табака весом 1000 *кг*. Установлено, что равномерного распределения влаги в порции табака достичь не удается, в результате чего данные определения влажности как различными, так и одним методом не совпадают. Изменения веса тары табака при его увлажнении вызывают отклонения влажности табака от расчетной на 1—2% и более. А. Марин

23138. **Теплота набухания табака.** Дорохов П. К., Максимов Г. А., Рожкова Е. В., Табак, 1957, № 2, 47—52

Образцы листовых табаков имели различную интегральную теплоту набухания (17—28 *кал/г* сухого в-ва). Табаки с большим содержанием углеводов и малой пористостью выделяли меньше теплоты набухания, а табаки с малым содержанием углеводов и большой пористостью — больше. Гидратационная влажность одинакова у различных табаков. Дифференциальная теплота набухания табаков достигает 560 *кал* на 1 *г* поглощенной влаги и коррелирует с пористостью табака. Г. Новоселова

23139. **Исследование химического состава табака и табачного дыма.** Капетанович, Слиепчевич (Споредбени, испитувања на хемијскиот состав на тутунот и тутунскиот чад. Капетановиќ Адем, Слијепчевиќ Звонимир), Тутун, 1957, 7, № 5, 167—175 (макед.)

Исследована зависимость между качеством некоторых югославских сигарет и хим. составом табака в

них и табачным дымом. В табаке определяли водорастворимые углеводы, полифенолы, сумму редуцирующих в-в, никотин, белковые в-ва, NH_3, общий азот, pH водн. вытяжек, а также число Шмука, полифенольное, азотное и ленинградское числа. Установлено наличие зависимости между качеством сигарет и содержанием в дыме перечисленных в-в, кроме никотина, а также величинами pH, числа Шмука и ленинградского числа. В дыме определяли pH и содержание никотина. Найдено, что величина pH увеличивается с понижением качества сигарет и влажности табака в них. Добавка к табаку глюкозы ведет к снижению pH, прибавление глицерина смещает р-цию в обратную сторону. Приводятся также данные о влиянии на pH продолжительности горения. Содержание никотина в дыме снижается при уменьшении объема воздуха, проходящего через сигарету при затяжке и при повышении влажности табака сверхнормальной. А. Марин

23140. Машины для табачной промышленности. Алойова (Stroje pro tabákový průmysl. Aloyová Albína), Průmysl potravin, 1957, 8, № 8, 440—442 (чешск; рез русск., англ., франц., нем.)

Описание машин для табачной пром-сти, выпускаемых в Чехословакии и экспонируемых на III машиностроительной выставке в Брно. Г. Н.

23141. Новые добавки к препаратам пряностей. Бенк (Neuartige Zusätze zu Gewürzpräparaten. Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6 № 4, 104—106 (нем.)

Обсуждается целесообразность применения препаратов и смесей пряностей с добавлением 1—2% аскорбиновой, никотиновой, глутаминовой и адипиновой к-т или их солей в мясной пром-сти, в частности в произ-ве колбас. В. Г.

23142. Значение цвета пищевых продуктов. Геммилл (Appetizing food colors boost appeal of your products. Gemmill Arthur V.), Food Engng, 1957, 29, № 4, 116—117, 119—120 (англ.)

Рассмотрено применение натуральных и искусств. красителей в пищевой пром-сти. А. Кононов

23143. Применение пищевых красителей и их гигиеническая оценка. Соколаи, Малкус (Súčasný stav používania potravinárských farbív a ich hodnotenie z hľadiska hygieny. Szokolay A., Malkus Z.), Ceskosl. hyg., 1957, 2, № 6, 355—365 (словацк.; рез. русск., англ.)

Обзор по вопросу канцерогенности и других нежелательных свойств пищевых красителей. Приведен перечень красителей, разрешенных в 8 странах и рекомендованных на 3 международных конференциях. Библ. 54 назв. Г. Н.

23144. Новый краситель. Арктандер (Ein «neuer» alter Farbstoff. Arctander Steffen), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 5, 260, 263 (нем.)

Обсуждается возможность получения натурального красного красителя настаиванием с водой цветов растения *Hibiscus Sabdariffa* семейства *Malvaceae*, произрастающих в Судане. 1 *кг* сухих цветов настаивают последовательно с 500, 300, 200 *мл* кипящей воды и промывают кипящей водой до полного извлечения. Такой настой (1 : 1) имеет pH 4,0—4,5 из-за наличия виннокаменной к-ты. Добавление 8 *мл* 2н H_2SO_4 снижает pH до 3,5—3,8, при этом р-р приобретает наиболее интенсивный соответствующий цвету подкисленного р-ра красный цвет, как и р-р 12 *г* обычного продажного пурпурно-красного анилинового красителя в 1 *л* воды. Краситель может найти применение для пищевых продуктов. Е. Шепеленкова

23145. Разделение разрешенных пищевых красителей двухмерной хроматографией и электрофорезом на бумаге. Андерсон, Лок, Мартин (The separation of permissible food ryes by two-dimensional chromatography and electrophoresis on paper. Anderson J. R. A., Lock L. C., Martin E. C.), Austral J. Appl. Sci., 1957, 8, № 2, 112—119 (англ.)

Определены значения R_F двадцати разрешенных пищевых красителей (К) методом распределительной хроматографии на бумаге. Измерено их передвижение при электрофорезе на бумаге в кислой и щел. среде. Выполнено разделение К из их смесей двухмерной хроматографией (р-рители: смесь равных объемов 95%-ного этанола, бутанола, воды и смесь 66 *г* фенола, 32 *мл* воды и 2 *мл* 60%-ной муравьиной к-ты) и электрофорезом. Из пищевых продуктов К предварительно экстрагируют бутанолом, насыщ. 2н HCl. Выполнено разделение смеси К из печенья и желе. А. Кононов

23146. Искусственные отдушки. Зейдман (Artificial flavours. Seidman Michael), Food Manufacture, 1957, 32, № 3, 122—123 (англ.)

Обсуждаются некоторые проблемы и достижения в области произ-ва пищевых отдушек. С. Кора

23147. Бульоноподобный запах. Джейкобс (Broth-like flavor. Jacobs Marris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 67, № 3, 59—60 (англ.)

Описаны методы получения 3-метилмеркаптопропионового альдегида, который имеет бульоноподобный запах и может применяться как новый материал в качестве отдушки. Г. Мелешкина

23148. Плакарт — новый упаковочный материал. Хамнер (Placart — un nou material pentru ambalaje. Hammer M.), Ind. lemn., 1957, 6, № 3, 104—106 (рум.)

Кратко описано произ-во плакарта — более или менее тонких листов из различных пород дерева, покрытых с обеих сторон упаковочной бумагой, на которую нанесен слой водонепроницаемых в-в толщиной 0,2—0,4 *мм*. Размеры листов 2500—3500 × 1200 × × 1,5—4 (преимущественно 2,5) *мм*, 1 $м^2$ весит 700 *г* при толщине листа 3 *мм* и 800 *г* при толщине 5 *мм*. Применяется для изготовления тары и мебели. А. М.

23149 Д. Изучение свойств триглицеридов в молочном жире и в других пищевых жирах. Бхалерао (A study of the properties of triglycerides in butterfat and other edible fats. Bhalerao Vasant Ramchandra, Doct. diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 10, 1825—1826 (англ.)

23150 П. Способ и устройство для непрерывной обработки зерновых продуктов, в особенности злаковых. Амме, Шлюндер (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Vorbereiten von körnigem Gut, insbesondere von Getreide. Amme Joachim, Schlünder Walter) [MIAG Mühlenbau- und Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 952678, 22.11.56

Для облегчения удаления оболочек при помоле, а также для улучшения хлебопекарных свойств и цвета муки предлагается непрерывная обработка зерна в тонком текущем слое смесью водяного пара и SO_2. Обработку производят в колонке, разделенной на несколько секций. Зерно непрерывным потоком проходит через колонку. При выходе из приемной воронки оно поступает на вращающийся распределитель, диаметр которого больше выпускного отверстия воронки, распределяется тонкой струей и подвергается воздействию парогазовой смеси. Приводится описание и схематич. чертеж. устройства. А. Емельянов

23151 П. Способ обработки риса-сырца. Одзаи-Дуррани (Method for processing rice paddy. Ozai-Durrani Ataullah K.) Пат. США 2758031, 7.08.56

Для получения клейстеризованного с пониженным содержанием влаги продукта, стабильного при хране-

нии, рис-сырец непосредственно после сбора урожая и обычной механич. очистки подвергают обработке, включающей следующие операции: 1) рис-сырец с содержанием влаги < 17—18% при непрерывном движении нагревают с поверхности в струе пара при 90—110° в течение 5—15 сек. для стерилизации внешних оболочек зерен и инактивирования ферментов при нагревании зерна < 60°, после чего его быстро охлаждают обрызгиванием холодной водой и опускают в воду с т-рой 20—50° (предпочтительно 40°) на 5—8 час. до поглощения им влаги в кол-ве ~ 29%; 2) затем рис обсушивают при 100—110° (чтобы т-ра зерна была > 50°) и в течение некоторого времени (0,5—2,0 часа) выдерживают для равномерного распределения поглощенной влаги внутри зерна; 3) затем рис поступает в атмосферу, заполненную паром при т-ре 90—110° и давл. 0,35—1,05 *ати*, и находится в ней в течение времени, необходимого для полной клейстеризации зерна (~ 6—8 мин.) и увеличения влажности до ~ 35%; 4) после этого рис быстро охлаждают до т-ры < 60° и затем высушивают в воздушной сушилке до 9—14% влажности. При обработке риса-сырца с влажностью в пределах 18—28% предварительное подогревание, быстрое охлаждение и пропитывание водой могут быть опущены; рис после поверхностного нагревания при т-ре 100—110° поступает в камеру для клейстеризации и затем обрабатывается в том же порядке, как и рис с влажностью < 17—18%. Приведены чертежи и описание установки. С. Светов

23152 П. Витаминизация риса. Тани, Кано, Арисака (品質を損せざる強化米の製造法．谷 達雄 鹿野忠雄，有坂幸子）[農林省食糧研究所長, Норинсё сёкурё кэнкюсётё]. Японск. пат. 2876, 17.04.55

Раствор витамина B_1 разбрызгивают или вводят по каплям в обрушенный рис, перемешивают его и обрабатывают паром. Р-р легко проникает внутрь зерна, что предохраняет витамины от вымывания. Обработанный рис по цвету, глянцевитости, запаху и твердости ничем не отличается от натурального. Пример. В воде, кол-во которой увеличивает содержание влаги в зернах до 5%, растворяют 50 *г* витамина B_1. Помешивая обрушенный рис (100 *кг*), обрызгивают и пропитывают его р-ром. Затем слегка влажным паром обрабатывают 20 мин. и быстро охлаждают до 3—6°. При этом р-ре рис выдерживают 2—5 час., а затем сушат на ветру при 3—10°. Через определенное время наружный слой зерна желатинизируется без внутренних повреждений. А. Фрадкин

23153 П. Способ приготовления вспомогательного пекарского средства, заменяющего дрожжи (Verfahren zur Herstellung eines Backhilfe- und Hefeersatzmittels) [Johann Schmoll]. Швейц. пат. 311785, 15.02.56

Экстрагируют хмель водой с сахаром (0,5 : 34 : 4), варят 2 часа, охлаждают до 30°, удаляют нерастворимые в-ва. Готовят два теста: 1) из пшеничной муки, хмелевого отвара, спелой закваски и дрожжей (9—10 : 12 : 1 : 0,25), 2) из отрубей, хмелевого отвара, закваски, молотого тмина и дрожжей (5 : 10 : 1 : 0,2 : : 0,2). Обоим тестам дают выбродить до готовности, затем их соединяют и нагревают с 10—12 ч. хмелевого отвара до 20°. Полученное тесто перерабатывают в плотную массу, добавляя к нему 2 ч. спелой закваски, 1,5 ч. дрожжей и 100 ч. ячменной муки крупного помола. Оставляют бродить в течение 16 час. Для предупреждения разложения каталазы готовят болтушку из 2 *л* теплой воды, 2 ч. дрожжей, 1 ч. сахара и 1 ч. спелой закваски. Эту болтушку добавляют к объединенному сброженному тесту, после чего ему дают бродить еще 8 час. Полученный продукт высушивают и измельчают в порошок. А. Емельянов

23154 П. Метод очистки противней и форм для хлебопечения. Динли, Данкан (Methods for cleaning food containers and the like. Dinley Clarense F. Jr, Duncan Ira J.) [Detrax Corp.]. Пат. США 2740734, 3.04.56

Патентуется метод очистки от нагара противней и форм для хлебопечения, предусматривающий последовательную их обработку парами хлор-, трихлор- или перхлорэтилена, 10—20%-ным водн. р-ром триполифосфата щел. металла и промывку струей воды. К. Беляева

23155 П. Способ и состав для сохранения свежести некоторых пищевых продуктов. Лера (Procédé et produit pour la conservation de certains produits alimentaires. Lerat René) [Soc. d'Exploitation de Marques de Produits Alimentaires]. Франц. пат. 1126649, 27.11.56

При изготовлении некоторых улучшенных хлебных, а также мучных кондитерских изделий предлагается заменить часть сахара в р-рах, применяемых для смачивания теста при их формовке, смесью, состоящей из 30—90% сахаров, 0,5—20% камеди сладких рожков, 0,01—2% виннокаменной к-ты, 0,01—10% солей. Влажность смеси 5—30%. А. Емельянов

23156 П. Способ поточного производства сухого гранулированного картофеля. Нил, Кол (Method of continuously blending streams of potato granules. Neel George H., Cole Manley W.) [United States of America as represented by the Sercetary of Agriculture]. Пат. США 2732307, 24.01.56

Патентуется способ поточного произ-ва сушеного (гранулированного) картофеля в цилиндрич. аппарате при непрерывном смешивании нескольких потоков гранулированного продукта. Очищ. и нарезанные клубни варятся в пару, поступающем через пористое дно аппарата, разминаются, и полученное пюре смешивается с ранее высушенным картофелем. Смесь, с влажностью ~ 40%, сушится затем в токе сухого воздуха (содержащего летучий консервант и в-во, улучшающее вкус и запах продукта), поступающего под давлением через пористое дно цилиндра. Сухие гранулы, выходящие из аппарата, просеиванием через сита, делятся на фракции, используемые как готовый продукт (16—20%) и для рециркуляции. Способ пригоден также для сушки и смешивания других гранулированных продуктов: сахара, злаков, сухого молока, яиц, хим. реагентов, детергентов. М. Серебряков

23157 П. Способ производства сухого апельсинного сока. Сакамото (オレンヂジュースパウダーの製造法·坂本義久). Японск. пат. 9132, 15.12.55

Эмульгатор смешивают с конц. апельсинным соком, добавляют лактозу и средний фосфат кальция и сушат при низкой т-ре. Апельсинное масло при распылении смешивают с глюкозой и сушат при низкой т-ре. Лимонную к-ту смешивают с *l*-аскорбиновой к-той. Смешивают полученные три полуфабриката. Пример. 30 *кг* эмульгатора смешивают с 4,5 *кг* конц. в вакууме апельсинного сока, добавляют смесь 15 *кг* лактозы и 0,5 *кг* среднего фосфата кальция, сушат при 30—40° 3—5 час. Смешивают 10 *кг* глюкозы с 5 *л* апельсинного масла, сушат при 30—40° 6—8 час. Смешивают 15 *кг* лимонной к-ты с 0,3 *кг* *l*-аскорбиновой к-ты. Смешивают полуфабрикаты в соотношении 18 : 9 : 6. А. Фрадкин

23158 П. Способ обработки табака и подобных продуктов для повышения их горючести. Трюшо (Procédé pour le traitement des tabacs et produits analogues en vue d'augmenter leur combustibilité. Truchot Francis). Франц. пат. 1115647, 26.04.56

Для повышения горючести и равномерности сгорания табака с одновременным изменением структуры

пепла и ослаблением едкости дыма, без влияния на другие его дегустационные свойства, табак обрабатывают сначала щел. р-рами солей K и Na для растворения смол и замещения свободного NH_3 и отчасти никотина, затем р-рами, содержащими к-ты и этанол, для нейтр-ции остатка щелочи, изменения структуры тканей и затем р-рами, повышающими гигроскопичность табака и улучшающими вкус его дыма. Р-ры могут содержать катализаторы окисления, соли органич. и минер. к-т типа ацетатов, тартратов, битартратов, оксалатов, малатов, сульфатов, карбонатов, цитратов, хлористых щел. и щел.-зем. металлов, понизители поверхностного натяжения спирт. р-ров типа эказола, многоатомные спирты, напр. глицерин, силикаты Al, Mg, Li, а также отбеливающие в-ва, напр. гипохлорит, H_2O_2. Эти р-ры вводят в табак в виде аэрозолей или путем комбинирования хим. и физ. методов, используя изменения давления или т-ры. Пример. Табаки восточного типа подогревают до 15°, затем на 15 мин. при вакууме (50 *см* рт. ст.) погружают в р-р, содержащий в 1 *л* битартрата калия 50 *г*, оксалата натрия 50 *г*, K_2CO_3 20 *г*, цитрата натрия 30 *г*, $KHCO_3$ 50 *г* и эказола 0,5 *г*. После удаления р-ра т-ру табака быстро повышают до 25° и выдерживают табак при повышенном вакууме (20 *см*. рт. ст.) в течение 10 мин. при $\geqslant 25°$ для понижения влажности табака до 18%. Затем табак под давл. 2 *кг/см*^{2} и при $\sim 20°$ погружают на 10 мин. в р-р, содержащий в 1 *л* Na_2SO_4 30 *г*, лед. уксусной к-ты 20 *г*, H_2O_2 30 *г*, 90° этанола 50 *г*, подогревают до 25° и в течение 2 мин. постепенно снижают давление до атмосферного, после чего удаляют р-р, и сушат табак под вакуумом при 20° до влажности 12%. Затем табак опрыскивают (5 *л* р-ра на 100 *кг* табака) р-ром, содержащим в 1 *л*: глицерина 100 *г*, рома 50 *г*, эказола 0,5 *г* и $FeCl_2$ 5 *г*. Г. Диккер

23159 П. **Способ придания курительных свойств табака одного происхождения курительным свойствам табака другого происхождения. Гримм, Грунвальд** (Verfahren zur Umstimmung der Rauchqualitäten von Tabak einer Provenienz auf die Rauchqualitäten von Tabak einer anderen Provenienz. Grimm Hans Georg, Grunwald Georg) [Hans Georg Grimm]. Пат. ФРГ 952511, 15.11.56

На основании сравнительного хим. анализа низкокачеств. и высококачеств. табаков состав их выравнивается добавлением к первому недостающих кол-в углеводородов, ароматич. в-в, никотина, пектина, пентозанов, органич. к-т, полученных из отходов табака путем экстракции различными р-рителями и в необходимых случаях путем фракционной разгонки экстрактивных в-в. Пример. Отходы табака сигаретного типа подвергают экстрагированию гидрофобным р-рителем, напр., трихлорэтиленом; полученный экстракт растворяют в 3-кратном кол-ве (по весу) кипящего спирта, выпавший после охлаждения осадок отделяют и промывают свежим спиртом, который после этого приливают к полученному р-ру. Последний выпаривают до 10%-ной конц-ии и 26 *см*^{3} этого р-ра, содержащего, в частности, ароматич. в-ва, распылением равномерно вводят в 100 *г* низкокачественного табака. Г. Диккер

23160 П. **Способ упаковки мягких пластичных пищевых продуктов. Питерс** (Soft plastic food package. Peters Leo). Пат. США 2752251, 26.06.56

Патентуется тонкая мягкая прокладка из термопластич. пленки для форм, заполняемых мягким, пластичным пищевым продуктом. После освобождения от формы продукт с покрывающей его пленкой упаковывают в картонную тару с применением цилиндрич. ограничителя, предотвращающего деформацию продукта. С. Светов

См. также: Прибор для определения состава смеси зерна 21779. Выявление добавок крахмальной патоки в пищевых продуктах 22967. Концентрация и стабилизация фруктовых соков 22579. Осветление центрифугированием экстрактов и соков 21568. Автоматизация произ-ва конфет 21768. Моющее средство для молочной пром-сти 22926. Сточные воды молочных ферм 21906. Синтетич. ароматич. в-ва для пищевой пром-сти 22573. Применение пластмасс для упаковки пищевых продуктов 23169, 23187. Применение эпоксидных смол для аппаратуры пищевой пром-сти 23212. Защитные покрытия для жестяной тары для напитков 21836. История 20272—20274

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

23161. **Развитие пластмасс в Англии. Куруэн** (Divers aspects de l'industrie des plastiques en Angleterre. Curwen D.), Ind. plast mod. 1957, 9, № 4, 14—17 (франц.)

Развитие пластических масс в Англии основано главным образом на достижениях нефтехим. пром-сти. В 1958 г. предполагается довести произ-во полиэтилена до 110 000 *т* в год. В настоящее время выпускают полистирол с высокой теплостойкостью в кол-ве 30—35 тыс. *т* в год; произ-во полиметилметакрилата достигло 12 000 *т* в год, из-за высокого спроса со стороны авиации, телевидения и др.; произ-во стеклопластиков на основе полиэфирных смол еще недостаточно развито, так в 1955 г. было выпущено 1000 *т* полиэфирных смол; мало изучены процессы формования, отверждения и старения. Приведены некоторые данные об автоматизации в пром-сти пластмасс. С. Иофе

23162. **Тенденция в английской промышленности пластмасс. Ярсли** (Trend in plastics manufacture in Great Britain. Yarsley V. E.), Chem. Ind. and Engng, 1957, 9, № 3, 32—33 (англ.)

В 1956 г. в Англии выпущено 324 000 *т* пластмасс (1/8 мировой продукции); предполагается, что в ближайшие 5 лет произ-во пластмасс будет доведено до 500 000 *т* в год в основном при росте выпуска термопластов. Увеличится выпуск полиэтилена высокой плотности, эпоксидных смол, сополимеров стирола с бутадиеном (соответственно 85 : 15 и 50 : 50). Возобновился интерес к пластмассам на основе эфиров целлюлозы: в Англии развернуто промышленное произ-во триацетата целлюлозы. Л. Песин

23163. **Потребление и производство пластмасс во Франции в 1956 году. Комбетт** (Consommation française en 1956: 160.000 tonnes. Combette Jacques), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 5, 1—8, 13 (франц.)

Потребление пластмасс во Франции в 1956 г. составило 160 000 *т*, произ-во 128 000 *т* (1955 г. 96 000 *т*;

1954 г. 73 000 т), в том числе ~ 40 000 т на основе поливинилхлорида (в расчете на смолу), ~ 17 000 т на основе полистирола, ~ 16 000 т фенопластов, ~ 13 000 т аминопластов, 8000 т поливинилацетата, ~ 6000 т пластмасс на основе эфиров целлюлозы и ~ 6000 т полиэтилена, ~ 2500 т полиэфиров, 1250 т на основе полиметилметакрилата, 1550 т полиамидов и т. д. В 1956 г на предприятиях по переработке пластмасс установлено 250 новых прессов и 775 машин для литья под давлением. Л. Песин

23164. **Подбор пластмасс по их свойствам.** Шренк (Welchen Kunststoff soll ich wählen?. Betrachtungen über die Auswahl von Kunststoffen auf Grund ihrer Eigenschaften. Schrenk Ernst), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 19, 9, 11, 13, 15 (нем.)
Обзор свойств основных типов пластмасс и их характерных особенностей, на основании которых производит подбор материалов для изготовления изделий, применяемых в пром-сти. Л. Песин

23165. **Некоторые применения пластмасс.** Пуч (Curiosas aplicaciones de los plásticos. Puig Ignacio), Goma, 1956, 5, № 48, 10—12 (исп.)
Пластмассы применяют в сварных и клееных конструкциях, в кабельной изоляции («протолон»), для покрытия террас и балконов (полиэтиленовая пленка), в качестве клея для бумаги (поливиниловый спирт «эльванол»), для склейки материалов (резорцинoформальдегидный клей), для изготовления инструмента («девкон», состоящий из 20% смолы и 80% железного порошка) и т. д. Л. Песин

23166. **Тенденции в области применения пластмассовых материалов для химического оборудования.** Номагути (プラスチックス材料を化學機器に應用する世界の動向について. 野間口兼良), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 8, 527—529 (японск.)

23167. **Применение пластмасс для изготовления влагонепроницаемых упаковочных материалов.** Асихара (躍進するプラスチックスの防濕包装への應用. 蘆原晋), 化學工業, Кагаку коrё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 5, 5—11 (японск.)
Сравнительные данные физ.-мех. свойств полиэтиленовых, поливинилхлоридных, ацетилцеллюлозных, целлофановых, полиэфирных и других пленок. В. Иоффе

23168. **Применение труб из пластмасс в промышленности.** Бауман (Upotreba cijevi od plastičnih masa u industriji. Bauman Egon), Zašt. mater., 1957, 5, № 1, 12—15 (сербо-хорв.; рез. англ.)
Краткий обзор свойств (в частности, антикоррозионных) и применения труб из пластмасс на основе: полиэтилена, ацетобутирата целлюлозы, сополимеров стирола, поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, полиэфиров и асбо-фенопластов. Л. Песин

23169. **Применение пластмасс для нужд военного интендантства.** Кигер (Emploi des plastiques pour les besoins de l'intendance militaire. Kiger), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 5, 14—17 (франц.)
Пластмассы применяют для упаковки пищевых продуктов, предназначенных для довольствия войск [на основе эфиров целлюлозы (ЭЦ), полиэтилена, виниловых смол (ВС), полиэтилентерефталата и др.]; в войсковом обмундировании и снаряжении [на основе полиамидов (П), ЭЦ и др.] и в качестве легких касок (из слоистых фенольных и полиэфирных пластиков, либо отлитых под давлением из ЭЦ, П и ВС). Описаны методы циклич. испытания пластмасс на старение, принятые во французском интендантстве: в термокамере, климатич. и тропич. камерах установках для облучения и др. Л. Песин

23170. **Применение пласмасс в строительстве надземных сооружений и для внутренней отделки.** (Kunststoffe in Hochbau und Innenarchitektur. Er. W., Im. A.), Schweiz. techn. Z., 1957, 54, № 43-44, 936—945 (нем.)
Обзор.

23171. **Спекание термопластов.** Энгель (Das Sintern von thermoplastischen Kunststoffen. Engel Thomas), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 4, 131—134 (нем.)
Описаны методы получения изделий и покрытий из пластмасс на основе полиамидов, полиэтилена, полиметакрилатов и ацетобутирата целлюлозы при помощи спекания пластиков в порошкообразной форме. Л. Песин

23172. **Нефть и природный газ — сырьё для пластмасс.** Байер (Erdöl und Erdgas als Rohstoffquellen für Kunststoffe. Bayer Erich M.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 2, 49—54 (нем.)
Окончание обзора. Библ. 15 назв. Начало см. РЖХим, 1957, 75584. Э. Левина

23173. **Определение полноты отверждения изделий из меламиновых прессматериалов.** Мандлер (Zur Bewertung der Aushärtung von Formteilen aus Melaminharz-Preßmassen. Mandler H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 10, 252 (нем.)
Описаны спец. виды испытаний (проба на кипячение, циклич. испытания на кипячение, проба на действие кипящей 1%-ной H_2SO_4, проба на действие кипящей 1%-ной H_2SO_4 с родамином, нигрозиновая проба), посуды из меламиновых прессматериалов. Л. Песин

23174. **Количественное определение мочевины и меламина в смесях мочевино- и меламиноформальдегидных продуктов конденсации.** Видмер (Quantitative Bestimmung von Harnstoff und Melamin in Gemischen von Harnstoff- und Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. Widmer G.), Kunststoffe, 1956, 46, № 8, 359—362 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Мочевину определяют аммонолизом навески бензиламином. 0,5 *г* смолы кипятят 12 час. при 180—210° с 10 *мл* бензиламина, охлаждают, подкисляют 1 н. HCl (конго), выпавшую дибензилмочевину (I), растворяют в маточнике нагреванием до 60°, вновь охлаждают, отфильтровывают I, промывают водой (3 × 10 *мл*) и сушат 2 час. при 105°. В присутствии наполнителя после подкисления и охлаждения к р-ру добавляют 30 *мл* абс. CH_3OH, отфильтровывают осадок, промывают его CH_3OH (3 × 5 *мл*) и удаляют CH_3OH из фильтрата вакуумированием. Выпавшую I обрабатывают далее, как указано выше. Меламин определяют аммонолизом водн. NH_3. 0,5 *г* смолы и 10 *мл* 22%-ного NH_3 нагревают 10—20 час. в металлич. пробирке при 160°. Содержимое смывают водой в стакан, кипятят до удаления NH_3, фильтруют, добавляют горячий р-р 2 *г* пикриновой к-ты в 150 *мл* воды, охлаждают, через 2,5 часа отфильтровывают осадок, промывают водой (2 × 5 *мл*), сушат 2 час. при 105° и взвешивают. Точность определения составляет ~ 90—98% теоретической. Л. Песин

23175. **Свойства и испытания пластмасс. Часть 5. Электрическая прочность, удельное сопротивление, поверхностное перекрытие, коэффициент мощности.** Ливер, Рис (The properties and testing of plastics materials-part 5. Electric strength, resistivity, tracking, power factor. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1956, 21, № 226, 176—178 (англ.)
Обзор. Библ. 54 назв. Часть 4 см. РЖХим, 1958, 19764. Л. Песин

23176. **Свойства и испытания пластмасс. Часть 6. Разделы 1—5. Растворимость, химическая стойкость, маслостойкость, водостойкость, проницаемость. Разделы 6—11. Потери летучих, степень полимеризации и отверждения, плеснестойкость.** Ли-

вер, Рис (The properties and testing of plastics materials — Part 6. Sections 1—5 solubility, chemical resistance, resistance to oil, water resistance, permeability. Sections 6—11. Volatile loss, degree of polymerization and cure, fungus resistance. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1956, 21, № 227, 210—212; № 228, 255—256 (англ.)

Обзор. Библ. 129 назв. Л. Песин

23177. **Новые методы механических испытаний материалов.** Джоблинг (Some recent developments in the mechanical testing of materials. Jobling A.), J. Oil and Colour Chemists Assoc. 1955, 38, № 12, 739—751 (англ.)

Рассмотрен вопрос применения к материалам, промежуточным между жидкими и твердыми телами, законов классич. механики. Для установления механич. свойств вязкоупругих жидкостей проводили испытания на сдвиг осциллирующими гармонич. колебаниями (ОГК) и однонаправленным непрерывным сдвигом (ОНС). Если при исследовании ОГК амплитуды деформаций достаточно малы, то направления деформаций и напряжений параллельны и начальная структура материала претерпевает миним. возмущение, так что его можно рассматривать находящимся в исходном состоянии. При исследовании ОНС между направлениями напряжений и деформаций имеется угловое смещение, структура материала нарушается, поэтому такой вид испытания не дает представления о материале в исходном состоянии. Описан прибор, реогониометр, позволяющий определять различные составляющие напряжений и деформаций в трех пространственных напряжениях и во времени. Показано преимущество нового метода испытаний осциллирующими гармонич. колебаниями и приведены примеры его практич. использования. Е. Хургин

23178. **К определению текучести формовочных масс.** Мейзенбуг (Zur Prüfung des Fließverhaltens von Kunststoff-Formmassen. Meysenbug C. M. von), Kunststoffe, 1957, 47, № 1, 14—17 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведена характеристика кривых для термореактивных прессматериалов и термопластичных литьевых композиций, снятых на приборе, описанном в РЖХим, 1957, 39239. Л. Песин

23179. **Применение изотопов в производстве синтетических смол. Полимеризация под действием радиоактивных излучений.** Мацуда (アイソトープの合成樹脂製造への利用. 放射線重合. 松田龍夫), 日化協月報, Никкакё гэппо, 1957, 10, № 7, 353—358 (японск.)

Обзор. Библ. 34 назв.

23180. **Трубы из термопластов.** Келлам (Thermoplastic pipe. Kellam B.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 1, 31—34 (англ.)

Показано изменение веса жесткого поливинилхлоридного пластика и сополимера стирола с акрилонитрилом после выдержки 26—45 недель в 6 водн. и 3 масляных р-рах при 38 и 60°. Приведены примеры применения полиэтиленовых труб для пьезометрич. целей и электрич. кабеля. Л. Песин

23181. **Новодур.** Шнейдер, Вундерер (Novodur. Schneider P., Wunderer A.), Kunststoffe, 1957, 47, № 4, 147—151 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Даны свойства, методы переработки в изделия и применения новодура (основан на сополимерах бутадиена, стирола и акрилонитрила), выпускаемого с 1956 г. Л. Песин

23182. **Светодеградация пленок из пластмасс.** Бьоркстен, Лаппала (Photodegradation of plastic films. Bjorksten Johan, Lappala Risto P.), Plastics Technol., 1957, 3, № 1, 25—27 (англ.)

Испытания прочности пленок на основе поливинилхлорида, полиэтилена, поливинилиденхлорида и полиэфиров после 6-месячной экспозиции во Флориде (близ океанского побережья) показали, что наиболее сильным изменениям подверглись образцы, подвергавшиеся одновременному воздействию солнца и влаги (испарявшейся из влажного песка и конденсировавшейся на внутренней стороне пленки). Л. Песин

23183. **Высокомолекулярные полиэтилены.** Фелд (High molecular mieght polyethylenes. Feld Michael), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 3, 251—252 (англ.)

Отмечено, что полиэтилен низкого давления [(I) неразветвленный, предложено называть «полиметилен»] обладает примерно на 50% большей величиной предела прочности на разрыв и в 4 раза меньшей газопроницаемостью, по сравнению с полиэтиленом высокого давления (II); т-ра переработки I в изделия примерно на 50° выше, чем у II. Л. Песин

23184. **Влияние наполнителей на свойства полиэтилена.** Фрисселл (Effect of fillers in polyethylene. Frissell W. J.), Plastics Technol., 1956, 2, № 11, 723—729, 746 (англ.)

Исследовано влияние различных типов наполнителей (Н) на физ. свойства полиэтилена (I), а также на его окраску и светостойкость. В качестве исходного материала был взят I марки DYNH фирмы Bakelite, среднего мол. веса, со скоростью плавления 1,5—2,4 *г*/10 мин. В I вводили 26 типов Н, применяемых в пром-сти ($Al(OH)_3$, короткое асбестовое волокно, мел, бентонитовая глина и др.). Все образцы приготовлялись в одинаковых условиях, в которых определяли прочность на растяжение, модуль упругости, твердость, предел текучести, т-ру деструкции, сопротивление срезу, т-ру хрупкого разрушения, разрушающие напряжения, светостойкость и окрашивание I различным Н. Разработана система качеств. оценки свойств каждой композиции, в зависимости от типа Н. Отмечено, что образец с Н из стекловолокна показал наибольшие значения предела текучести и модуля упругости; коротковолокнистый асбест значительно повышает долговечную прочность; меньше всего сказывается на повышение механич. характеристик введение в I $Al(OH)_3$ и мела. Вывод: введение Н в I изменяет свойства I в широких пределах. С. Иофе

23185. **Окрашивание полиэтилена.** Хайнс (Coloring of polyethylene. Hines F. J.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 8, 168, 170, 172, 242, 244—245 (англ.)

Описаны свойства различных красителей для полиэтилена, предъявляемые требования к ним и их применение. Л. Чернина

23186. **Полиэтиленовая пленка в хозяйстве и промышленности.**— (Die polyäthylenfolie in Wirtschaft und Industrie.—), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 4, 142—144 (нем.)

Обзор применения полиэтиленовой пленки в упаковочном деле, садоводстве, строительстве и электротехнике. Л. Песин

23187. **Полиэтиленовая пленка в качестве упаковочного материала.** Марколини (Die Polyäthylenfolie als Verpackungsmaterial. Marcolini Rudolf), Verpack.-Wirtsch., 1957, 5, № 4, 2—3 (нем.)

Описаны технич. свойства полиэтиленовой пленки (ПП), печатание ПП, изготовления мягкой тары из нее и применение ПП для упаковки пищевых продуктов, химикалий, бытовых изделий и инструмента. Л. Песин

23188. **Герметическая укупорка для стеклянной посуды из полиэтилена.** Томпсон (The elusive leak — proof polythene bottle closure. Thompson L. J.), Packag. Rev., 1957, 77, № 126, 54—56, 58 (англ.)

Ряд рекомендуемых конструкций укупорки и методы их изготовления. Л. Песин

23189. **Исследования ударной вязкости полистирола.** Хёгберг (Untersuchungen über die Schlagzähigkeit von Polystyrol. Högberg Hilding), Kunststoffe, 1956, 46, № 8, 350—358 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Ударную вязкость по Шарпи (УВ) определяли у образцов (О) из полистирола четырех марок, при этом конструкцию литьевых прессформ и условия изготовления О меняли. Испытания показали, что: 1) с увеличением диаметра литника увеличивается УВ О; 2) увеличение уд. давления литья и длительности движения материального плунжера вперед приводит к незначительному увеличению УВ; 3) УВ сильно зависит от т-ры цилиндра (Ц); при высокой т-ре получается меньший разброс значений УВ, т. е. структура деталей получается более равномерной; с другой стороны, наибольшие значения УВ получаются при низких т-рах Ц; 4) О с надрезом не дают более правильного суждения о поведении материала при ударных нагрузках, чем О без надреза; 5) метод испытания падающим грузом не применим для исследования полистирола; 6) для обеспечения наибольшей изотропности и равномерности качества изделий необходимо работать с высокой и постоянной т-рой Ц, малой длительностью хода материального плунжера вперед, высоким давлением, сравнительно высокой т-рой прессформы, миниатюрным впуском в полость формы, короткими каналами литниковой системы; 7) лучшее представление об УВ и механич. анизотропии может быть получено при испытаниях двух различных О, из которых один отливался в продольном направлении, а другой — в поперечном направлении. Е. Хургин

23190. **Электрические свойства полистирола.** Мильяне (Las propiedades eléctricas del poliestireno. Millane J. J.), Plasticos, 1956, 4, № 17, 51—57 (исп.)

Приведены уд. поверхностное сопротивление полистирола и его зависимость от атмосферной влажности; диэлектрич. проницаемость и угол диэлектрич. потерь, в зависимости от частоты, условий формования; электрич. прочность полистирола в сухом состоянии и после выдержки в воде. Л. Песин

23191. **Изоляционный материал из полистирола.** Альквист (Isoleringsmaterial av polystyren. Ahlqvist David), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 2, 50—53. (шведск.)

Приведена технич. характеристика полистирольного пенопласта «Styrofoam» и описано применение его для изоляции холодильных камер, изотермич. автомашин, труб и др. Л. Песин

23192. **Некоторые опыты по определению активности галоидосодержащих пластификаторов по отношению к поливинилхлориду.** Тиниус, Шварц (Einige Erfahrungen über die Wirksamkeit halogenhaltiger Weichmacher für Polyvinylchlorid. Thinius K., Schwarz W.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 2, 48—51 (нем.)

Исследовали хлорированные алифатич. соединения, производимые в ГДР под марками WK3 (I), WG25 (II), WG30 и хлорафин произ-ва США, хлорированные дифенилы и хлорированные многоядерные системы. Для хлорпарафинов (ХП) даны основные физ.-хим. свойства, а для I и II приведены кривые зависимости вязкости и коэф. преломления от т-ры. При изготовлении пластиката (ПЛ) поливинилхлорида (III) [соотношение между III и пластификатором (П) 60 : 40, вальцевание 10 мин. при 165°, толщина листа 0,43—0,95 *мм*], в котором соотношение между ХП (I и II) и фталатами, составляло от 3 : 7 до 1 : 9, вальцованные листы имели прочность на разрыв от 1,45 до 1,93 *кг/мм²* при удлинении от 612 до 758%, при этом термостабильность (Т) и светостойкость (С) ПЛ была недостаточно удовлетворительна, а водопоглощаемость от введения ХП снижалась. I и II обладают горючестью и изготовленные с их применением листы ПЛ III (60 : 40) продолжают гореть после удаления пламени. Т-ра растворения III в хлордифенилах зависит от содержания в них Cl, а также от сорта III, при этом р-ры получаются недостаточно стабильны и при их охлаждении III вновь выпадает. Хлордифенилы с содержанием Cl $\sim$ 60% рекомендуют в качестве добавки к другим П для III, но могут применяться и самостоятельно. Получен материал с прочностью на разрыв 2,45 *кг/мм²* при удлинении 159%, с малой водопоглощаемостью, удовлетворительной С, но недостаточной Т. В композиции с П типа сложных эфиров получены ПЛ III хорошего качества, а также ПЛ, горение которых прекращается после удаления источника нагревания. При применении хлордекалина для пластификации эмульсионного III получен ПЛ с прочностью на разрыв 2,27 *кг/мм²* при удлинении 337%, с плохой Т и неудовлетворительной С и почти не горючий. Аналогичные свойства показали ПЛ со смесью хлордекалина с трикрезилфосфатом или эфирами из спиртов C_7—C_9 и фталевой к-ты. С. Шишкин

23193. **Применение дисперсий виниловых смол.** Ларсон (Applications of vinyl dispersion resins. Larson V. L.), Austral. Plastics, 1957, 13, № 139, 17—19 (англ.)

Обзор свойств и применения дисперсий на основе поливинилхлоридных смол и сополимеров винилхлорида и винилацетата. Л. Песин

23194. **Винилиденхлоридные смолы.**— (Vinylidene chloride resins.—), Corrosion, 1957, 13, № 3, 81—84 (англ.)

Выпущено 2 типа винилиденхлоридных смол (ВС): сополимеры винилиденхлорида с винилхлоридом и винилиденхлорида с акрилонитрилом. Оба вида ВС характеризуются весьма высокой водостойкостью, стойкостью к горючим и газам, р-рам солей, к-там (50%-ной H_2SO_4, конц. и разб. HCl-к-те и др.) и окислителям слабой активности (3%-ной H_2O_2, 10%-ной $HClO_4$); к щелочам и ряду р-рителей ВС недостаточно стойки. Рекомендуется использовать ВС для антикоррозийных покрытий. Л. Песин

23195. **Гранулирование и высушивание в пластикаторе.** Цёбелейн (Granulieren und Trocknen mit dem Plastifikator. Bauart Werner und Pfleiderer, System Wacker. Zoebelein Hugo), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 287—288 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан аппарат барабанного типа для пластикации и гранулирования термопластов производительностью 180 *кг/час* поливинилхлоридного пластика. Аппарат можно также использовать для сушки бисерного поливинилацетата и других суспензионных полимеров. Л. Песин

23196. **Применение и обработка виниловых и акриловых пластиков.** Валт (The uses and manipulation of the vingls and acrylics. Walt N. T. van der), Industr. Rev. Africa, 1956, 8, № 5, 76—77 (англ.)

Кратко описаны формование жесткого листового поливинилхлоридного пластика (I), склейка и сварка I и поливинилхлоридного пластиката, методы формования акриловых пластмасс, а также применение. См также РЖХим, 1957, 64691. Л. Песин

23197. **Текучесть на холоду поливинилхлоридного пластиката.** Такасима, Одзонэ, Окада (鹽田用鹽化ビニルのクリープ挙動について. 高嶋四郎, 小曾根義生, 植田一正七), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1956, 10, № 5, 212—214 (японск.; рез. англ.)

Показано, что старение поливинилхлоридного пластиката характеризуется изменением его текучести на холоду. Л. Песин

23198. **Производство виниловых пленок и листов.**— (The production of vinyl film and sheeting.—), Manufact. and Industr. Engng, 1957, 35, № 2, 22—25 (англ.)

Кратко описано оборудование (в том числе и приспособления для регулирования толщины продукции) и технология произ-ва листов и пленок из поливинилхлоридного пластиката и сополимеров винилхлорида и винилацетата. Л. Песин

23199. **Колпаки из пластмассовых пленок для работ под защитным газом. Эрлих, Хейн, Кюнль** (Haube aus Kunststoff-Folie für Arbeiten unter Schutzgas. Ehrlich Paul, Hein Hans Jürgen, Kühnl Hubert), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 10, 329—330 (нем.)

Описаны колпаки (типа воздушного колокола) из жесткого поливинилхлоридного прозрачного пластика, толщиной 0,4 *мм*. Л. Песин

23200. **Поливинилхлорид для паст и его применение.** Дюваль (Les chlorures de polyceinyle pour pâte et quelques-unes de leurs applications. Duval P.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 3, 254—258, 279, 292, 294, 296 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Поливинилхлорид (I), в виде очень мелких зерен, можно переводить в форму пасты (II) при миним. кол-ве пластификатора. При этом поверхность зерен должна быть обработана для воспрепятствования «созревания» зерен и мол. вес. I должен быть высоким. Так как реологич. свойства II (расширение и тиксотропия) имеют большое практич. значение, то они определяются текучестью по Матису и вязкостью по истечению. Применяются II для отливки сплошных или полых изделий или поверхностных покрытий. С. Шишкин

23201. **Фторсодержащие органические соединения и их применение в электротехнике. Дез** (Les composés fluorés organiques et leurs applications en électrotechnique. Dehez A.), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 3, 263—270 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Методы получения, физ-мех. и электрич. свойства, методы переработки и применение политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена и эластомера Kel-F. Л. Песин

23202. **О поливиниловом спирте и его изготовлении.** Корбанка (Über Polyvinylalkohol und seine technische Darstellung. Korbanka Helmut), Chem. Technik, 1957, 9, № 2, 67—71 (нем.)

Рассмотрены условия получения поливинилового спирта различного мол. веса омылением поливинилацетата (I) и указано влияние катализаторов, р-рителей и т-ры р-ции на скорость омыления и содержание ацетильных групп. Описаны методы получения I и отмечено влияние добавок, инициаторов и р-рителей на скорость полимеризации и мол. вес. С. Каменская

23203. **Исследования в ряду поливинилацетата. Низшие полимеры винилацетата, получаемые полимеризацией в водной суспензии. Костеску, Матееску, Опреску** (Studii in seria acetatului de polivinyl polimeri inferiori de acetat de vinil, prin polimerizare în suspensie apoasă. Costescu Dan C., Mateescu M., Oprescu N.), Studii şi cercetări chim., 1955, 3, № 3—4, 301—312 (рум.; рез. русск., франц.)

Применение масляного альдегида в качестве регулятора роста цепей, в эквимолекулярном кол-ве по отношению к инициатору (перекись бензоила), позволяет получать полимеризацией в водн. суспензии низшие полимеры винилацетата, обычно получаемые в пром-с и полимеризацией в р-ре. Основные преимущества предлагаемого метода: экономичность и меньшая опасность воспламенения или отравления. Степень полимеризации регулируют кол-вом инициатора: при изменении кол-ва перекиси бензоила от 0,5 до 3% значение $K \times 10^3$ в ур-нии Фикенчера снижается от 40 до 10. Л. Песин

23204. **Физико-химические и механические исследования полиметилметакрилата. Фогель** (Physikalisch-chemische und mechanische Untersuchungen an Polymethylmethacrylat. Vogel Walter. Ber. Eidgenöss. Materialprüf.— und Versuchsanstalt Ind., Bauwesen, und Gewerbe, Zürich, 1954, № 185, 38 S.) (нем.)

Определены мол. вес и полидисперсность промышленного блочного полиметилметакрилата (I). Охарактеризованы механич. свойства I в зависимости от т-ры и времени. Освещено влияние длительного воздействия тепла и влаги на свойства I, а также изменение свойств I при адсорбции различных жидкостей. Сделана попытка теоретич. истолкования полученных результатов. Библ. 65 назв. Е. Хургин

23205. **Новые высокопрочные термопласты.**— (Tough new thermoplastics.—), Australas. Manufacturer, 1955, 40, № 2073, 54, 56, 58 (англ.)

Обзор свойств и применения «сайколака» — сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола, характеризующегося высокой уд. ударной вязкостью. Л. Песин

23206. **Гомологи полиоксиэтилена. Косгрейв** (The polyoxyethylene homologues. Cosgrave C. A.), Canad. Chem. Process., 1956, 40, № 2, 36, 38—39, 42 (англ.)

Перечислены и обсуждены области применения гомологов полиоксиэтиленов, в качестве смачивающих агентов, стабилизаторов для каучуковых латексов и консистентных смазок, для пластификации эфиров целлюлозы, при изготовлении косметических препаратов и т. д. С. Шишкин

23207. **Фурановые смолы.**— (フラン樹脂について), ラバーダイジェスト, Раба дайзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 83—90 (японск.)

Описаны химизм получения смол, свойства и основные области их применения (клеи, отделка деревянных и других изделий, лаковые покрытия и др.). В. Иоффе

23208. **Пентон — новый хлорсодержащий простой полиэфир. Кронин** (Penton... A new chlorine-containing polyether. Cronin E. W. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A—182, 5 pp., ill.) (англ.)

Пентон (I) — хлорсодержащий полиэфир $(-CH_2-C(CH_2Cl)_2-CH_2O-)n$, содержит ~45,5% Cl и имеет высокую стабильность. Ни по одному из своих физ. свойств I не превосходит другие пластики, однако по совокупности свойств является ценным материалом. I хорошо формуется, имеет малую усадку, не имеет внутренних напряжений и имеет очень малую водопоглощаемость (до 0,01%). Прочность I на разрыв сравнительно мало снижается при 100° или в кипящей воде; I имеет очень малую хладотекучесть. I имеет высокие электроизолирующие свойства, которые почти не снижаются при воздействии влаги, и применяется для изготовления вентилей на паропроводах (выдерживая без изменения размеров 18-месячное воздействие пара давл. 4,2 *кг/см*²), на коммуникациях HCl, для пазовой изоляции и изготовления пазовых клиньев двигателей холодильников, в изготовлении подшипников, часовых механизмов, регулирующих устройств, шестерней и других деталей, от которых требуется большая стабильность размеров. Отмечено, что представляют интерес пленочные материалы из I с высокой прочностью на разрыв (такой же, что и у полиэтилентерефталата), прозрачностью и выдержи-

вающие процесс стерилизации. Канаты из I имеют более высокую стойкость к истиранию, прочность на разрыв и химстойкость, чем манильский канат.
С. Шишкин

23209. **Свойства сополимеров стирола и полиэфиров.** Черч, Беренсон (Properties of styrene-polyester copolymers. Church James M., Berenson Conrad), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2456—2462 (англ.)

Оптимальный комплекс свойств (твердость, стабильность размеров, прочность на разрыв, т-ра размягчения, химстойкость) имеют сополимеры полиэфирной смолы на основе малеинового ангидрида и триэтиленгликоля с кислотным числом 25—50 при содержании стирола, близком к теоретическому (31%).
Л. Песин

23210. **О пластмассах на основе полиэфирных смол.** Алкалай (O plastičnim masama na bazi poliesterskih smola. Alkalaj Tatjana D.), Kemija u industriji, 1957, 6, № 1, 15—16 (сербо-хорв.)

Кратко описаны методы получения, свойства и применение ненасыщ. полиэфирных смол и пластмасс на их основе.
Л. Песин

23211. **Неармированные полиэфирные смолы.** Бенке (Polyesterharze ohne Glasfaserarmierung. Behnke Edith), Gummi und Asbest, 1957, 10, № 4, 209—215 (нем.)

Приведены физ.-мех. свойства неармированных полиэфирных смол (НПС) сравнительно со свойствами полиэфирных стеклопластиков, получение отливок из НПС, диэлектрич. свойства отливок и области применения НПС.
Л. Песин

23212. **Новые области применения эпоксидных смол.** Мейерханс (Neue Anwendungsgebiete der Aethoxylinharze. Meyerhans K.), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 5, 191—197 (нем.)

Рассмотрены свойства эпоксидных смол после изготовления (консистенция, сроки хранения и т. д.) в процессе отверждения (влияние отвердителей, времени и т-ры отверждения, усадка) и после отверждения (физ.-мех., электрич. и термич.). Описаны новые области применения эпоксидных смол: для изготовления моделей частей скелетов животных; облицовки ванн медицинского назначения, изготовления кранов, вентилей, труб, емкостей и т. д. для хим. и пищевой пром-сти; лакокрасочных покрытий (стен, котлов, арматуры и трубопроводов в хим. пром-сти), грузовых автомобилей (конструктивный материал); изоляционных цилиндров высоковольтных установок; герметизации сопротивлений, конденсаторов, измерительных трансформаторов; изготовления крупногабаритных опорных изоляторов, сухих трансформаторов, высоковольтных выключателей; герметизации обмоток статоров водопогружных электродвигателей; изготовления печатных схем, для произ-ва моделей, форм шаблонов и т. д.; конструктивного и изоляционного материала в ракетной технике.
С. Шишкин

23213. **Эпоксидные смолы. Применение эпоксидных смол в электропромышленности, в частности для электронного оборудования.** Манфилд (Epoxide resins. Electrical applications of epoxide resins particularly in the electronics industry. Manfield H. G.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 530—536 (англ.)

Рассмотрены электроизолирующие свойства эпоксидных смол (ЭС) и зависимость их от т-ры, частоты и действия влаги; термич. свойства, в том числе теплопроводность и морозостойкость, а также вопросы повышения морозостойкости ЭС введением пластификаторов и наполнителей (Н). Отмечено, что механич. свойства ЭС зависят в основном от выбора Н и от соотношения между Н и смолой. Описаны преимущества и недостатки применяемых отвердителей (аминов и к-т), а также применение ЭС.
С. Шишкин

23214. **Штампы из пластмасс.** Эсдейл (How to choose plastic dies. Esdale W. J.), Automot. Inds., 1956, 115, № 4, 56—57, 100 (англ.)

Отмечено, что штампы, облицованные эпоксидными смолами, имеют эксплуатационные преимущества по сравнению с цельноэпоксидными штампами.
Л. Песин

23215. **Изделия из найлона, полученного методом спекания.** Халлер (Sintered nylon is versatile and long-lasting. Haller John), Production, 1956, 37, № 5, 84—86 (англ.)

Многие технич. детали (Д) делаются из найлона (I) спеканием, так как такой I имеет исключительно высокую стойкость против износа. Процесс произ-ва таких изделий сходен с процессом, принятым в порошковой металлургии (Д сначала прессуются на холоду, а потом спекаются). При спекании в масляной ванне Д пропитываются маслом, и коэф. трения получается ниже, чем в обычном (не спеченном) I. Спекание при т-ре ниже точки плавления позволяет сделать добавку различных наполнителей. Типичной твердой смазкой для Д является MoS_2, при этом трущиеся Д работают почти без износа при т-рах до 74°. Даны примеры составов (в %): 15 графита и 85 I; 30 графита и 70 I; 20 силиката циркония и 80 I; 10MoS_2 и 90 I. Уд. давление при прессовании таких деталей, как кулачки, составляет 3500 *кГ/см*². Отмечено, что спекание производят в отсутствие воздуха (в защитной атмосфере, под вакуумом, или в масле) и наполнители добавляют в I смешиванием во вращающемся барабане. Приведены некоторые данные испытания на износ подшипников, изготовленных из вышеприведенных составов.
Е. Хургин

23216. **Обесфеноливание и утилизация надсмольных вод от производства фенолформальдегидных смол.** Хессен (Entphenolung und Nutzbarmachung der bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen anfallenden Abwässer. Hessen R.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 2, 51—53 (нем.)

Описана технология (методом щел. конденсации, содержащихся в водах фенола и формальдегида), аппаратура и дана общая схема установки для обесфеноливания надсмольных вод.
Л. Песин

23217. **Использование отходов с помощью пластиков.** Диккинсон (Plastics aid residual products conversion. Dickinson Thomas A.), Plastics, 1955, 20, № 221, 414—415 (англ.)

Отходы древесины, кожи и других в-в могут быть превращены в полноценные материалы при использовании в качестве связующего пластиков в кол-ве обычно < 10% от веса измельченных отходов. Даны примеры изготовления прессизделий из древесной массы; использования очесов хлопка, отходов слюды и металлич. пыли для электростатич. осаждения совместно со смолой на движущуюся ткань с последующим прессованием; приготовления искусств. кожи из кожаной пыли диспергированием последней в р-ре смолы и отливкой пленок на стекле или металле.
Е. Хургин

23218. **Высокомолекулярные пластификаторы на основе сложных эфиров. Классификация, состав, испытания и технологические свойства.** Цёрер, Мерц (Hochmolekulare Ester-Weichmacher. Einteilung, Zusammensetzung, Prüfung und technologische Eigenschaften. Zöhrer K., Merz A.), Kunststoffe, 1957, 47, № 3, 102—113 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены торговые названия высокомолекулярных пластификаторов (П), изготовляемых фирмами различных стран на основе эфиров себациновой, адипи-

новой, фталевой к-т, высокомолекулярных эфиров неизвестного состава, эпоксидированных масел, а также физ.-хим. и электрич. свойства П и методы определения их характеристик. Даны свойства листовых пластикатов (ПЛ), изготовленных при соотношении между эмульсионным поливинилхлоридом (I) и П 60 : 40, в том числе летучесть из ПЛ, поглощение и потери в различных р-рителях, миграция по отношению к нитроцеллюлозе, коже, резине и полиэтилену, механич. и диэлектрич. свойства. Рассмотрены преимущества и недостатки отдельных групп П, влияние на свойства ПЛ добавок к высокомолекулярным П низкомолекулярных эфиров, влияние на свойства ПЛ сорта I, совмещаемость высокомолекулярных полимеров с I, явления выпотевания П, активность П, стабилизация смесей, физиологич. действие высокомолекулярных П. С. Шишкин

23219. **Органические пигменты для окрашивания пластмасс и каучука. Кениг** (Organische Pigmente zum Anfärben von Plasten und Kautschuk. König R.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 2, 70—71 (нем.)

Дана характеристика пигментов, изготовленных фирмой «J. R. Geigy AG., Basel» и успешно применяемых для окраски термореактивных пластмасс, термопластов (поливинилхлоридных пластиков) и эластомеров. Приведены рецепты и методы окрашивания. Л. Песин

23220. **Стабилизаторы для поливинилхлорида. Производные свинца, сурьмы, висмута и железа. Феррарис** (Gli stabilizzanti per resine cloroviniliche. I derivati del piombo, dell'antimonio, del bismuto e del ferro. Ferraris E.), Materie plast., 1957, 23, № 2, 126—130 (итал.)

Обзор хим. и токсич. свойств, а также стабилизирующего действия в отношении поливинилхлорида производных Pb, Sb, Bi и Fe, преимущественно по патентным данным. Л. Песин

23221. **О применении тетраалкилсиликатов как вспомогательных веществ для переработки высокополимеров. Тиниус** (Über die Eignung von Tetraalkylsilikaten als Verarbeitungshilfsmittel für Hochpolymera. Thinius Kurt), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 1, 3—5 (нем.)

Тетраметилсиликат (I) может быть использован как р-ритель для высокополимеров. I хорошо растворяет нитроцеллюлозу любой степени нитрации, этилцеллюлозу, полиметилакрилат, полибутилметакрилат, поливинилацетат, канифоль, кумароновые и модифицированные алкидные смолы. Нитроцеллюлозные лаки, изготовленные с применением в качестве р-рителя I, имеют хорошую адгезию к стеклу. Высшие тетраалкилсиликаты (тетрабутил- тетрадодецилсиликат) обладают хорошими растворяющими свойствами по отношению к высокополимерам. Тетра-(β-хлорэтил)-силикат, благодаря наличию в радикале отрицательных групп, растворяет этил- и бензилцеллюлозу и в смеси с 50% спирта — ацетилцеллюлозу (вторичный ацетат), смешанные полиамиды и ацетобутират целлюлозы. Он также вызывает желатинизацию поливинилхлорида при нагревании. Тетра-(ω-хлортриметилен)-силикат обладает более слабой растворяющей способностью по отношению к указанным полимерам. Тетрагидрофурфурилсиликат (II) может быть использован как пластификатор для поливинилхлорида, однако он легко вымывается водой из композиции (потери в весе 13,1% через 168 час. в воде для композиции 50 : 50) и имеет большую испаряемость (22% через 168 час. при 50° для композиции 50 : 50). В этом отношении несколько лучшими свойствами обладают смешанные эфиры гликоля и II, полученные переэтерификацией II гликолем. А. Жданов

23222. **Принципы процессов разминания, диспергирования и пластифицирования. Эшбах** (Grundsätzliches über Knet-, Dispergier- und Plastifizier-Prozesse. Aeschbach J.), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 247—250 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечено, что смешение, разминание и диспергирование необходимо проводить в высоковязком состоянии материала (М); кол-во М, обрабатываемого элементом смесителя (С), должно быть минимальным; необходимо избегать мертвых зон; самым эффективным является С, в котором разминание происходит между неподвижными зубьями и движущимся шнеком; с экономич. точки зрения наиболее выгодны С, работающие по непрерывному методу, особенно в тех случаях, если требуется большая производительность при постоянных рецептурах перерабатываемых М. Кратко описано диспергирование красителей (сажи в полиэтилене); смешение и разминание пластмасс с наполнителями, смазками и т. п.; пластифицирование и другие процессы с указанием применяемого оборудования. В. Лапшин

23223. **Экструзия найлона типа 6. Хьюз** (Extrusion of nylon 6. Hughes Robert L.), Plastics Technol., 1957, 3, № 6, 463—465, 480 (англ.)

Кратко описаны свойства найлона и указано, что при изменении условий полимеризации вязкость расплава найлона можно менять в широких пределах с целью приспособления к условиям экструзии (Э). При Э важно контролировать распределение т-р по зонам цилиндра с целью предупреждения преждевременного расплавления гранул. Приведены рекомендации по проведению Э труб; температурные режимы для Э пленок на машине с червяком диам. 63 *мм* и некоторые данные по устройству оборудования при Э листов. В. Лапшин

23224. **Экструзия жесткого поливинилхлорида. Мэлон** (Extrusion of rigid vinyl. Malone Jean P.), S. P. E. Journal, 1957, 13, № 4, 48—49 (англ.)

Рассмотрены особенности экструзии (Э) труб на обычных машинах с одним или двумя червяками (Ч). Отмечено, что очень важен постоянный контроль т-ры (колебания допустимы в пределах 5°) цилиндра (не менее чем в двух точках) и мундштука. Приведены конструктивные особенности Ч: постоянный шаг, уменьшение глубины впадины между витками от входа к концу Ч; соотношение длины Ч к внешнему диаметру (минимум 15 : 1); соотношение сжатия (приблизительно 1,7: 1); конец Ч не должен образовывать мертвые зоны при течении материала; Ч хромируется и полируется. Приведены рекомендации по устройству и определению размеров мундштука. Кратко рассмотрены методы контроля размеров изделия, оборудование для охлаждения и работа отводящего устройства. Рекомендуется тонкие трубы охлаждать в ванне, имеющей в начальной секции т-ру воды 38°. В. Лапшин

23225. **Температура формования полиэтилена. Фачинелли** (La temperatura di stampa del polietilene. Fachinelli Elvio), Poliplasti, 1957, 5, № 19, 39—41 (итал.)

В результате исследования параметров литья под давлением полиэтилена с числом текучести 8 и 23 найдено, что лучше применять полиэтилен с более высоким числом текучести и поддерживать низкую т-ру прессформы, так как при этом увеличивается степень прозрачности изделий, мех. прочность и сокращается цикл процесса. Л. Песин

23226. **Регулирование химических и физических параметров при работе с литыми смолами. Николс** (Control of chemical and physical factors in the application of casting resins. Nichols Peter L.), S. P. E. Journal, 1956, 12, № 11, 26—31, 34—38 (англ.)

Простое литье изделий из литых смол требует умения управлять — жизнеспособностью смолы и изменением объема во время отверждения (О). Приведены выводы ур-ний, определяющих О как функцию времени, также отмечено, что на О оказывает большое влияние тепло р-ции, для удаления которого требуются: 1) добавление инертных наполнителей (Н) или пластификаторов (П), 2) применение в самом начале частично полимеризованной смолы и 3) удаление тепла р-ции введением ее стадиями. Уменьшение объёма во время О, или усадке, может быть связана с 1) превращением мономера в полимер и 2) разными тепловыми коэф. расширения смолы и введенных в нее составных частей. Для решения проблемы усадки рекомендуется добавка П или Н. Приведены также ф-лы теплопередачи и математич. трактовка вопросов теплопередачи с учетом свойств смол. Рассмотрено влияние на механич. свойства отлитых изделий, добавление П в инертных Н, которыми регулируют жизнеспособность и усадку смолы.

Е. Хургин

23227. **Вакуумное формование. Ридли** (Vacuum forming. Ridley K. A.), Plastics Inst. Trans. and J., 1957, 25, № 59, 75—76 (англ.)

Для вакуумного формования (ВФ) характерны два способа: применение негативной и позитивной формы. В последнем случае перед воздействием вакуума производится частичная вытяжка нагретого материала самим пуансоном. При негативном методе трудно формовать глубокие детали с большим отношением высоты к основанию и почти невозможно формовать детали с толстыми стенками. Кратко изложены требования, предъявляемые к современным машинам для ВФ, а также некоторые вопросы технологии ВФ: нагревание, охлаждение и удаление изделия из формы. Высказано предположение, что ВФ может быть связано с вальцами или шприц-машиной непрерывным процессом.

В. Лапшин

23228. **Вакуумная установка с гидравлическим прессом для формования листовых термопластов. Фабрициус** (Bygning af et vacuumanlaeg med hydraulisk presse til formning af termoplastiske plastic-plader. Fabricius C. C.), Ingeniøren, 1957, 66, № 16, 383—390 (датск.)

Рассмотрены методы формования листовых термопластов. Описана установка для комбинированного формования с применением гидравлич. давления, вакуума и сжатого воздуха и приведен пример расчета установки.

Л. Песин

23229. **Применение пластмасс в самолетостроении. Фьорио** (Aeroplastics. Fiorio Franco), Interavia, 1957, 12, № 2, 148—149 (англ.)

Приведены преимущества применения пластмасс в самолетостроении, их свойства и области применения. Отмечено, что слоистые пластики являются основными типами пластиков, из которых фенольные слоистые пластики способны работать непрерывно при 260° и короткое время выдерживать действие т-р до 540°; разрабатываются слоистые кремнийорганич. пластики, сохраняющие высокую прочность при т-рах до 540°.

Л. Песин

23230. **Сотовые панели в строительстве. Эрколи** (Pannelli sandwich per edilizia. Ercoli E.), Materie plast., 1957, 23, № 2, 92—100 (итал.)

Технические характеристики основных типов сотовых конструкций, применяемых в строительстве. Отмечено, что для наклейки слоистых пластиков к сотовым панелям применяют в качестве клеев: модифицированные полиэфирные смолы (для полиэфирных стеклопластиков), фенольные смолы [для слоистых древеснофенольных пластиков (ДФП)], мочевинные смолы (для ДФП и фанеры), пластифицированные поливинилацетатные эмульсии (для фанеры, ДФП) и неопреновый клей (для слоистых меламиновых пластиков и др.).

Л. Песин

23231. **Армированные стеклопластики — новые материалы. Ладыженский** (Les plastiques armés, matériaux nouveaux. Ladyjensky J.), Rev. univers. mines, 1957, 13, № 4, 134—141 (франц.)

Популярно описаны исходные материалы, способы формования, важнейшие области применения, свойства (уд. прочность, модуль упругости, плотность, прочность на удар, теплостойкость, электроизоляционные, оптич. и др.), расчеты и конструирование. Отмечена экономич. эффективность армированных стеклопластиков.

С. Иофе

23232. **Исследование химической обработки стеклоткани, применяемой в производстве стеклопластиков. Дани, Нолан** (An investigation of chemical finishes for glass fabrics used in the manufacture of reinforced plastics. Dani A. de, Nolan J.), Reinforced Plast., 1957, 1, № 10, 12—15 (англ.)

Изучали влияние хим. обработки стеклоткани (СТ) на свойства стеклопластиков (СП), получаемых контактным формованием. Бесщел. СТ (толщина 0,2 *мм*) обрабатывали при нагревании, «воланом», «гараном», винилтрихлорсиланом, винилтриэтоксисиланом, аллилтрихлорсиланом, составами А-172, У-1100, NOL-24, D-9132, а также новыми соединениями FG-1 и FG-2 (продукты конденсации *о*- или *п*-гидроксибензальдегида с аллилтрихлорсиланом), а затем изготовляли СП из 9—12 слоев СТ, уложенных параллельно основе на связующих: полиэфирной, эпоксидной и фенольной смолах; толщина готового материала составляла 3,1 *мм* при содержании СТ 45—50%. Влияние обработки характеризовали прочностью СТ на изгиб, определяемой непосредственно после изготовления материала и после 2-часового кипячения в воде. Наивысшие показатели прочности на изгиб получили в случае применения полиэфирных смол и при обработке СТ гараном, А-172, D-9132 и NOL-24 (для всех $\sim$ 4000 *кГ/см²*); для СП на эпоксидных смолах — при обработке NOL-24, D-9132 и «воланом» ($\sim$ 4300 *кГ/см²*); для СП на фенольной смоле — при обработке NOL-24 и D-9132 (соответственно (в *кГ/см²*) 5300 и 4500). Применение NOL-24 во всех случаях дает наивысшие показатели прочности.

Л. Петрова

23233. **Получение армированных слоистых стеклопластиков при низком давлении. Миро** (GFR process for fiberglass-resin low-pressure laminates. Mireau E. Chris), Plastics Technol., 1957, 3, № 2, 120—123 (англ.)

Разработан процесс произ-ва нефтяных цистерн из армированных слоистых стеклопластиков (АСС), основанный на автоматич. распределении центрифугальным способом нарезанного стекловолокна и смолы. Центрифуга работает со скоростью 280—1000 об/мин., сопло, подающее материал, передвигается со скоростью 0—762 *мм/мин*. Для получения слоя АСС толщиной 3,2 *мм* в изделии диам. $\sim$ 460 *мм* скорость движения сопла равна 254 *мм/мин*. Получены крупногабаритные изделия диам. 1118 *мм* и длиной 3 *м*. Для изготовления АСС в данном процессе применяли полиэфирную смолу марки AR-403 и стеклянную ровницу фирмы Owens-Corning № 851, обработанную кремнийорганич. аппретурой. Полученный после центрифугирования полуфабрикат отверждается в автоклавах, в индивидуальных нагревателях или в спец. печах. В процессе изготовления деталей из АСС в них могут быть заделаны упрочняющие металлич. кольца, а также ребристые утолщения в поперечных и продольных направлениях. Механич. свойства полученных АСС в сухой и влажной среде соответственно равны (в *кг/см²*): прочность на растяжение 3760 и 3360, проч-

ность на сжатие 2350 и 1300, прочность на изгиб 4210 и 2600, модуль упругости 0,185 × 10⁶ и 0,157 × 10⁶.
С. Иофе

23234. Формование армированных стеклопластиков. Уимз (Glassreinforced plastics moulding. Wemyss A. C.). Corros. Technol., 1957, 4, № 3, 90 (англ.)

Приведены отличительные свойства армированных стеклопластиков на основе полиэфирных смол и перспективы их применения. С. Иофе

23235. Футеровка резервуаров армированными стеклопластиками на основе полиэфирных смол. Боде (Das Auskleiden von Behältern mit glasfaserarmiertem Polyesterharz. Bode Karl-Heinz), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 2, 60—61 (нем.)

Армированные стеклопластики (АСП) применяют для футеровки (Ф) как вновь изготовленных, так и находившихся в работе резервуаров. Для получения прочной Ф применяют в качестве армирующего материала стеклянную ткань толщиной 0,1—0,15 *мм*, что обеспечивает высокое сопротивление удару и устойчивость к толчкам. Кратко описан процесс нанесения Ф из АСП в зависимости от условий работы хим. аппаратуры и конструкции последней. С. Иофе

23236. Изготовление резервуаров из стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Боде (Fabrikation kubischer Behälter aus Polyesterharz. Bode Karl-Heinz), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 4, 139—141 (нем.)

Описаны недостатки металлич. прямоугольных резервуаров (Р), применяемых в химич. и других отраслях пром-сти, и преимущества Р из стеклопластиков (СП) на основе полиэфирных смол. Дана схема технологич. процесса изготовления Р из СП и указаны способы соединения отдельных деталей С. Иофе

23237. Новый материал для постройки автомобильного кузова. Пфейль (Ein neuer Werkstoff für den Karosseriebau. Pfeil Georg), Auto, Motor und Zubehör, 1957, 45, № 6, 234, 236 (нем.)

Кратко описан способ изготовления кузовов малолитражных автомобилей в ФРГ. Приведена схема установки для изготовления крупногабаритных изделий из стеклопластика (на основе стекловолокна и полиэфирной смолы) вакуумным способом (способ Марко). С. Иофе

23238. Испытание на усталость древесно — слоистых пластиков, изготовленных на основе фенольной смолы. Хара, Окуси, Кикути (強化木の曲げ疲れ試験に關する資料. 原勒茂, 大櫛淳,菊地得夫), 鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кюнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1955, 12, № 18, 25—29 (японск.; рез. англ.)

Испытания на усталость при статич. изгибе, натяжении и повторном изгибе образцов древесно — слоистых пластиков, с главной массой волокон, расположенных в одном направлении, показали, что вертикальные слои более устойчивы к усталости на изгиб, чем горизонтальные, но при испытании на прочность при статич. изгибе между ними нет заметной разницы. Ю. Вендельштейн

23239. Древесные пластики. Верити (Now you can make wood just like iron. Verity Frank), Canad. Plast., 1957, Apr., 50—51 (англ.)

Кратко описаны методы изготовления слоистых древесных пластиков на основе фенольной смолы, основные физ.-мех. свойства их и изделия, изготовляемые из них. Л. Песин

23240. Применение пластмасс для имитации ценных пород древесины. Вейгель (Edelholzimitationen unter Zuhilfenahme von Kunststoffen. Weigel K.), Prakt. Chem., 1955, 6, № 12, 332—334 (нем.)

Кратко описаны способы имитации древесины с помощью текстурной бумаги, пропитанной смолами, и наклейки прессованного древесного шпона; показано применение стеклопластиков в мебельной пром-сти. С. Иофе

23241. Полиэтиленовые слоистые материалы. Часть II. Аикава (ポリエチレンラミネート. II. 相川澄衛), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 3, 10—15 (японск.)

Рассмотрены способы нанесения покрытий из полиэтилена на бумагу и принципиальное устройство применяемого оборудования. Часть I см. РЖХим, 1957, 72878. В. Иоффе

23242. Применение пенопласта из полистирола (стирофома). Шок (Styrofoam finds wide use. Schock W. S.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 3, 57, 104, 106 (англ.)

Краткий обзор свойств и применения. Л. Песин

23243. Полистирольный пенопласт из вспенивающихся гранул. Эдберг (Polystyrene foam from expandable beads. Edberg Edwin A.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 3, 54—57 (англ.)

Кратко описаны методы получения пенопласта и свойства материала. Л. Песин

23244. Получение и применение пеноматериала «изошаум». Бауман (Die Verarbeitung und Anwendung von Isoschaum. Baumann H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 2, 62—63 (нем.)

Из водн. р-ра мочевиноформальдегидной смолы и вспенивателя (такой двухкомпонентный состав называется «изошаум») получают вспениванием по месту применения изоляционный материал с об. в. 10 *кг/м³* и теплопроводностью 0,025 *ккал/м час* (при 0°). Аппаратура для вспенивания и нанесения вспененного состава состоит из емкостей для смолы и вспенивателя, из которых последние подаются под давл. 4,5 *ати* в распылитель, где смешиваются, вспениваются, а затем образовавшаяся пена наносится на изолируемые поверхности. Нанесенная влажная пена схватывается через несколько минут и высыхает за 24 часа.
Л. Песин

23245. О рецептурах клеев, защитных составов и мастик. Торричелли (Appunti e note su formule. Torricelli Giorgio) Ingegneria chim., 1956, 5, № 6, 15—22 (итал.)

Описаны рецептуры и методы нанесения защитных составов (на основе пластифицированного поливинилхлорида) для гальванич. ванн; мастик для обуви (на основе НК и некоторых природных и синтетич. смол); термоклеев для бумаги [на основе этилцеллюлозы, канифоли или эфира гарпиуса и пластификатора (дибутилфталата)]; аппретуры для фетра (на основе нитроцеллюлозы); водно-эмульсионных клеев для шлифовальных шкурок (на основе каучукового латекса).
Л. Песин

23246. Склеивание стекла и керамики эпоксидными смолами. Прохазка (Spojování skla a keramiky epoxydovými pryskyřicemi. Procházka S.), Sklář a keramik, 1957, 7, № 3, 72 (чешск.)

Для склеивания стекла и керамики, а также стекла и керамики с металлами, в Чехословакии применяют эпоксидную смолу «Upon 1001», отверждаемую нагреванием в течение 20 мин. при 200°; и «Epoxy 1200», отверждаемую 4%-ми отвердителя в течение 24 час при ~20°. Прочность на разрыв фарфора, склеенного «Epoxy 1200», обычно равна 200 *кГ/см²*, а в ряде случаев превышает 300 *кГ/см²*. Л. Песин

23247. Клей на основе резорциновых смол. Бергер (Resorcínová lepidla. Berger V.), Dřevo, 1957, 12, № 2, 49—51 (чешск.)

Из фенолрезорциноформальдегидных смол изготовлены клеи FR-63 (I) (содержание сухого остатка 63 ± 3%) и FR-80 [(II), содержание сухого остатка 73 ± 3%], которые применяют для склейки древесины

в различных конструкциях (железнодорожных шпал, составных балок, узлов в судостроении), для склейки пластмасс с древесной и др. Склейку производят при $\sim 20°$ в присутствии отвердителя для I параформа в кол-ве 15% (конц-ия $CH_2O \geqslant 93\%$) и для II применяют формалин (в кол-ве 50% с конц-ией $\geqslant 36$ вес.%); время желатинизации клея из I при 15° 4 часа, при 20° 2 часа, из II, соответственно, 2,5 часа и 1 час. Расход клея 200—300 *г/м²*, давление при склейке 3—10 *кГ/см²*, выдержка под давлением с I при 15° 12 час., при 20° 8 час., с II соответственно 8 и 6 час.; максим. прочность склейки (склеян бук) в этих условиях как у I, так и у II через 3 суток достигает 150 *кГ/см²* (миним. прочность склейки 90 *кГ/см²*, разрыв по древесине), после 24 час. вымачивания в воде 100 *кГ/см²* (миним. 70 *кГ/см²*).
Л. Песин

23248. **Запахи формалина в фанере, проклеенной клеями на основе мочевиноформальдегидных смол.** Хориока, Ногути (尿素樹脂接着剤による合板のフォルマリン臭について. 堀岡邦典, 野口美保子), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1957, 12, № 119, 13—16 (японск.; рез. англ.)

Существенного уменьшения выделения CH_2O из фанеры можно достигнуть применением смолы (С) с пониженным отношением CH_2O (I) к мочевине (II) в реакционной смеси. Так в С промышленного выпуска содержание свободного CH_2O, выраженное в %, кол-во выделяющегося CH_2O из фанеры за 4 часа (в *г/900 см²*) и прочность склейки (в *кГ/см²*) соответственно составляли: 4,2; 0,4276; 20,5, а в С, полученных при мол. соотношении II : I = 1 : 1,6—0,597; 0,0856; 25,0 и при II : I = 1 : 1,3—0,256, 0,0222, 26,0. Некоторое уменьшение выделения CH_2O из фанеры (в 2—3 раза) достигают также добавлением 5% меламина или резорцина, 2—5% мочевины к клеевому составу или применением в качестве разбавителей соевой муки или кровяного альбумина (27%).
Л. Песин

23249. **Дугостойкость прессовочных материалов и покрытий.** Стерлинг (Arc-resistant molding materials and finishes. Sterling R. F.), Commund. and Electronics, 1957, № 28, 776—780 (англ.)

Для повышения дугостойкости (Д) фенольных смол вводили в фенопласты и пластмассы на основе замещ. фенольных смол тонкоизмельченные огнестойкие наполнители (Н), такие как окислы Si, Al, Be, Zr и Ti и их комбинации в виде силикатов, титанатов и цирконатов, а также нитрида бора и продукта взаимодействия монтмориллонита с анилином. Установлено, что при введении этих Н до 10% значительно повышается Д пластмасс и некоторых покрытий, не оказывая серьезного влияния на механич. свойства прессованных изделий. Повышение Д обратно пропорционально диаметру частиц Н, при диаметре выше ~ 5 *мк* эффект добавки Н в основном исчезает. Повышение Д зависит от процентного содержания Н и обнаруживается уже при 1 вес. % Н, однако значительно большая Д появляется при добавке 10%. Важное значение имеет равномерное распределение Н в прессовочном порошке (или в эмали). Поэтому смешивание с Н должно производиться на обогреваемых дифференциальных вальцах. На Д пластмасс, которые сами по себе являются достаточно Д, напр. аминопластов, добавка Н заметного влияния не оказывает. Испытания Д прессматериалов проводили по методике ASTM 495-48T при 10 *ма*, влияние больших токов не исследовали и испытания в силовой аппаратуре не производили.
С. Шишкин

23250. **Силиконовая изоляция в электромашиностроении.** Каллас (Siliconisolation im Elektromaschinenbau. Kallas Hans), Energie und Technik, 1957, 9, Apr., 115—116 (нем.)

Благодаря ценным физ. и хим. свойствам, силиконы находят все более широкое применение в электромашиностроении. Термоустойчивые изоляционные материалы (стеклянная ткань, слюда, асбест) с покрытиями из силиконовых смол имеют длительный срок службы, значительно расширяют температурный интервал применения электромашин, позволяют повысить мощность и удешевляют стоимость электроэнергии.
Л. Херсонская

23251. **Применение пластмасс в кабельной технике.** Брандт (Verwendung von Kunststoffen in der Kabeltechnik. Brandt Paul), Eisenbahningenieur, 1957, 8, № 5, 107—111 (нем.)

Пластмассы на основе поливинилхлорида, полиэтилена, полистирола и ненасыщ. полиэфиров применяют в кабельной технике. Приведены примеры кабельной продукции.
Л. Песин

23252. **Установки для производства пластических масс.** Кирберг (Anlagen zur Herstellung von Kunststoffen. Kirberg Rudolf), Progressus, 1955, 22, ND 6, 41—44, 58 (нем.)

Описан ряд выпускаемых в ФРГ лабораторных, полузаводских и заводских установок для произ-ва синтетич. смол, олиф, пластификаторов и т. п. Для опытных и малых произ-в изготовляются универсальные установки, на которых можно готовить поочередно различные продукты. Рассмотрены различные системы высокотемпературного обогрева реакторов: топочными газами, жидкими теплоносителями, водяным паром высокого давления и индукционный. Е. Хургин

23253. **Основные характеристики каландра для изготовления пленок из поливинилхлорида.** Зигель (Hauptmerkmale eines PVC — Folien — Ziehkalanders. Siegel Peter), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 242—244 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Максимально допустимый диаметр валков (В) 700 *мм*.; максимально допустимая длина В может быть в 2,5 раза больше диаметра В; уменьшения прогиба В можно достигнуть при уменьшении внутреннего отверстия в В и правильным соотношением диаметра В к его длине. Кратко описано устройство для обогрева В и вспомогательные устройства каландра.
В. Лапшин

23254. **Автоматическая намотка пленок из пластмасс.** Шмитт (Automatisches Wickeln von Kunststoff — Folien. Schitt Walter), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 244—246 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены ур-ния для вычисления длины наматываемой пленки (П) из диаметра рулона или кол-ва слоев и установлено наилучшее соотношение между диаметром рулона и диаметром гильзы для намотки П. Рассмотрены требования, предъявляемые к устройствам для непрерывной намотки в связи с увеличением скорости машин для изготовления П. Дана схема и описано приспособление для намотки П с автоматич. отрезанием и накладывающим устройством.
В. Лапшин

23255. **Высокочастотная сварка термопластов.** Шмид (HF-Verschweißen thermoplastischer Kunststoffe. Schmid Wilhelm), Industrieblatt, 1957, 57, № 3, 87—89 (нем.)

Методы и аппаратура для ВЧ-сварки пленок из пластмасс на основе поливинилхлорида (жестких и мягких), ацетилцеллюлозы и полиамидов. Л. Песин

23256. **Переработка пленок из пластмасс в высокочастотном поле.** Клинцнер (Die Verarbeitung von Kunststoff Folien im hochfrequenten Felo. Klinzner Hans), Kunststoff-Rundschau, 1957, 4, № 4, 147—150 (нем.)

Описание оборудования для ВЧ-сварки (в том числе автоматической) пленок из поливинилхлоридного пластиката.
Л. Песин

23257. Поверхностная обработка изделий из пластмасс. Часть 1. Окраска и лакировка. Часть 2. Горячее тиснение, печатание и электроосаждение. Фаззард (Surface treatment of mouldings. Fuzzard Maurice), Brit. Plastics, 1955, 28, № 10, 413—415, 437; № 11, 452—454 (англ.)
Обзор. С. Шишкин

23258 К. Хлористый винилиден и его сополимеры. Гордон Г. Я. М., Госхимиздат, 1957, 123 стр., илл., 4 р. 50 к.

23259 К. Эпоксидные смолы; их применение и технология. Ли, Невилл (Epoxy resins; their applications and technology. Lee Henry, Neville Kris. New York, MsGraw-Hill, 1956, 316 pp., ill., 8 doll.) (англ.)

23260 К. Силиконы. Сайкс (The silicones. Sykes Peter. (Mod. sci. mem. № 36). London, 1957, 16 pp., 1 sh. 6 d) (англ.)

23261 К. Пластификаторы. 2-е изд. Батри (Plasticizers. 2 nd ed. Buttrey Douglas Norton. London, Cleaver-Hume Press, 1957, viii, 213 pp., ill., 35 sh.) (англ.)

23262 К. Стеклопластики. Изд. 2. Ред. Морган (Glass reinforced plastics. 2nd ed. Ed. Morgan Phillip. London, Iliffe; New York, Philos. Libr., 1957, XV, 276 pp.; ill., 45 sh.) (англ.)
См. РЖХим, 1956, 69920

23263 П. Способ непрерывной полимеризации ненасыщенных виниловых соединений. Фукая, Нисикава, Хата (ビニル基を有する不飽和化合物の連續粒狀重合法. 深谷直藏, 西川新三, 羽田育三) [三菱レイヨン株式会社, Мицубиси рэйон кабусики кайся]. Японск. пат. 7895, 29.11.54

Водный р-р, содержащий соль, диспергированную в неполимеризованном или частично полимеризованном ненасыщ. виниловом соединении в форме гранул, непрерывно подают в 1-ю полимеризационную колонну. Частично полимеризованную массу подают во 2-ю колонну, где процесс завершается при интенсивном перемешивании. Э. Тукачинская

23264 П. Высокомолекулярный твердый полиметилен и способ его получения. Остхофф, Кантор (Procédé pour préparer un polyméthylène solide, à poids moléculaire elevé et produit nouveau obtenu. Osthoff Robert C., Kantor Simon W.) [Co. Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1101013, 27.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 515 (франц.)]

Диазометан, растворенный в диалкиловом или алкилариловом эфире, напр. в $(C_2H_5)_2O$, разлагают в присутствии BF_3 или его эфирата. Я. Кантор

23265 П. Полимеризация этилена. Циглер (Procédé pour la polymérisation de l'éthylene. Ziegler K.). Франц. пат. 1099257, 1.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 515 (франц.)]

К триалкилалюминию добавляют миним. кол-во Ni, Co или Pt в качестве активаторов, что позволяет заметно снизить т-ру полимеризации. Ю. Васильев

23266 П. Способ получения полиизобутилена с катализатором в виде суспензии. Геринг, Мистретта (Process for the preparation of polyisobutylene with a slurry catalyst. Goering Hans G., Mistretta Vincent F.) [Esso Research and Engng Co]. Пат. США 2739143, 20.03.56

Изобутилен растворяют в гексане, охлаждают р-р до —40°, постепенно добавляют к р-ру 0,01—2% (от веса изобутилена) $AlCl_3$; получающийся полимер растворяется в гексане. Р-р нейтрализуют каустич. содой для удаления катализатора и удаляют р-ритель. $AlCl_3$ вводят в виде 5%-ной суспензии в гексане, содержащем примеси, снижающие активность катализатора и уменьшающие мол. вес полиизобутилена. Для уничтожения вредного влияния примесей и увеличения мол. веса полимера смешение $AlCl_3$ с гексаном производят при т-ре $\leqslant$ —23°. Б. Киселев

23267 П. Получение полимеров на основе винилароматических углеводородов (Preparation de produits polymérisés à partir d'hydrocarbures vinyl-aromatiques) [Petrocarbon Ltd «Pechinev» Cie de Produits Chimiques et Electrométallurgiues]. Франц. пат. 1102660, 25.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 516 (франц.)]

Винилароматические углеводороды полимеризуют в присутствии частично алкилированного углеводорода и катализаторов — активных земель типа флоридина, бентонита или монтмориллонита (2—5%), поддерживая конц-ию мономера ~10% (от веса реакционной среды). Полимеризацию проводят в отсутствие O_2, вводя смесь углеводородов в нагретый реактор, содержащий активную землю в виде суспензии в углеводороде. Ю. Васильев

23268 П. Способ понижения горючести полистирола. (Procédé pour diminuer l'inflammabilité des polymères du styrolène) [Badische Anilin-& Soda Fabric A.-G.]. Франц. пат. 1101025, 27.09.55. [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 515 (франц.)]

К полистиролу добавляют сильно хлорированный низкомолекулярный полистирол. Ю. Васильев

23269 П. Продукт взаимодействия олефин-диолефиновой и кумаронинденовой смол. Мак-Кей (Reaction product of olefin-diolefin resin with a coumarone-indene resin. McKay John F., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733227, 31.01.56

Температуру размягчения ненасыщ. углеводородной смолы повышают, нагревая ее при 240—280° с кумароninденовой смолой в вес. соотношении 100 : 5—50 соответственно. Ненасыщ. углеводородную смолу получают полимеризацией смеси углеводородов, образующихся при паровом крекинге и имеющих т. кип. 20—280°. Смесь углеводородов, содержащую 10—35% диолефинов, 30—65% олефинов и 0—60% ароматич. соединений, парафинов и нафтенов полимеризуют при т-ре от —100 до 100° в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса. Напр., 225 г ненасыщ. смолы из смеси с т. кип. 30—130°, содержащей ~ 14% диенов, 42% олефинов и 42% ароматич. и насыщ. углеводородов, полученной полимеризацией при 20° в присутствии 0,25—2,5% $AlCl_3$ (могут быть также использованы $AlBr_3$, BF_3) и имеющей т. размягч. 85°, смешивают с 75 г кумаронинденовой смолы и нагревают при 280° в атмосфере N_2 в течение 3 час. Полученная модифицированная смола имеет т. размягч. 105°. А. Петрашко

23270 П. Сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида. Дитман, Пассино, Титерс (Copolymer of trifluorochloroethylene and vinylidene fluoride. Dittman Albert L., Passino Herbert J., Teeters Wilber O) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2738343, 13.03.56

Термопластичный сополимер получают при сополимеризации трифторхлорэтилена (I) и 0,5—6 мол. % (лучше 1—4 мол.%) винилиденфторида (II). Повышение содержания II (>10 мол.%) приводит к снижению мол. веса сополимера и увеличивает деструкцию под влиянием т-ры. Пленка сополимера при т-ре от 100 до 200° не теряет своей эластичности. Сополимер имеет физ. и хим. свойства, аналогичные политрафторэтилену по хим. устойчивости, набуханию пленки под действием р-рителей и электрич. свойствам. Сополимеризацию I и II проводят при т-ре от —20 до 40° в течение 30 мин.— 12 дней в зависимости от т-ры и катализатора. В качестве инициатора

применяют различные галогензамещ. органич. перекиси (напр., перекиси трихлорацетила, 2,4-дихлорбензоила). При эмульсионной или суспензионной полимеризации в качестве инициаторов используют неорганич. перекиси, напр. персульфаты, пербораты или перфосфаты, кол-во которых составляет 0,01—5% от веса мономеров. Для нанесения сополимера на металлич. поверхность последний применяют в виде дисперсии с конц-ней 10—30%, величина частиц которой составляет 0,1—10 μ. В качестве дисперсионной среды применяют алифатич. и ароматич. эфиры, кетоны (напр., диизобутилкетон, циклогексанон, метоксиэтанол, метилацетат), а в качестве разбавителей — ароматич. углеводороды (напр., ксилол, толуол, а также алифатич. спирты, незамещ. эфиры, воду). После нанесения дисперсии диспергирующую среду удаляют и сплавляют или спекают сополимер при 225—250° в течение от 30 сек. до 25 мин. Сополимер можно также наносить из р-ра в фторхлоруглеводородах (напр., в перфторхлорбутане). А. Петрашко

23271 П. **Применение эфиров фосфорной кислоты в качестве эмульгаторов для полимеризации хлорсодержащих органических соединений. Якоби** (Verwendung von Phosphorsäureestern als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation von polymerisierbaren chlorhaltigen organischen Verbindungen. Jacobi Bernhard) [Chemische Werke Hüls A.-G.] Пат. ФРГ 954009, 13.12.56

В качестве эмульгаторов для полимеризации хлорсодержащих органич. соединений применяют эфиры фосфорной к-ты ф-лы $P(=O)(OR^1)(OR^2)(OR^3)$, где R^1 — алкил, циклоалкил, арил или аралкил, содержащий ≥6 атомов C, R^3 — атом щел. металла или NH_4, R^2 — H, R^1 или R^3. Напр., 300 ч. винилхлорида эмульгируют в 700 ч. 1,5%-ного р-ра монолаурилдинатрийфосфата и полимеризуют в присутствии 1 ч. $K_2S_2O_8$. Эмульсию высушивают распылением и получают поливинилхлорид с хорошей стабильностью. М. Альбам

23272 П. **Получение пластизолей поливинилхлорида. Барийе** (Amélioration à la préparation de plastisols de chlorure de polyvinyle et plastisols ainsi obtenus. Barillet M. F.) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Ets Kuhlmann]. Франц. пат. 1100098, 15.09.55 [Chimie et industrie, 1956, **76**, № 3, 515 (франц.)]

К пластизолям поливинилхлорида добавляют для уменьшения вязкости 0,2—10 ч. (на 100 ч. пластизоля) высших спиртов, т-ра кипения которых превышает т-ру желатинизации пластизоля и которые содержат 5—15 атомов C в молекуле. Ю. Васильев

23273 П. **Пластическая масса. Ямагути** (合成樹脂を主體とする可塑物の製造法. 山口敬三) [三共油化工業株式會社, Санкё юка когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7039, 27.10.54

Смесь (в %): поливинилхлорида 30, пластификатора (тяжелое каменноугольное масло, из которого при ~20° удалены кристаллич. компоненты) 26, стеарата Pb (стабилизатор) 0,60, каолина 48,4 и сурика 5 пропускают через вальцы при 130—150°. Получают листовой материал (толщина 3 *мм*), применямый для покрытия полов. Э. Тукачинская

23274 П. **Улучшение электроизоляционных свойств винилхлоридных смол. Кувада, Сугахара** (鹽化ヴイニル樹脂の絶緣性改良法. 桑田勉, 菅原勇次郎) Японск. пат. 7890, 29.11.54

100ч. поливинилхлорида, 50 ч. пластификатора, 3 ч. стабилизатора и 1,5 ч. стеариновой к-ты смешивают с 7—10% каолина, прокаленного при 550°. Получают материал с электрич. сопротивлением $3{,}12 \cdot 10^{14}$ *ом см.* Э. Тукачинская

23275 П. **Способ изготовления пасты из винилхлоридной смолы. Исида** (鹽化ビニル樹脂ペーストの製造法. 石田英吉) [長島銀藏, Исида хидэёси Нагасима гиндзо]. Японск. пат. 3792, 28.06.54

Пасту получают, смешивая (в ч.): 100 мелкодисперсного поливинилхлорида, 10 ди-2-пропенилитаконата, 15 триоктилфосфата, 25 диоктилфталата и 1,5 стеарата Ca. Паста образует водо- и морозостойкую пленку. Э. Тукачинская

23276 П. **Способ получения каучукоподобных масс для уплотнителей, устойчивых к действию моторного топлива** (Verfahren zur Herstellung gummielastischer, treibstoffester Dichtungsmassen) [Chemieprodukte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953917, 6.12.56

К пластифицированным полимерам винилхлорида добавляют ди- или триизоцианаты, линейные полиэфиры (или насыщ. многоатомные спирты) и смесь графита и S, массу тщательно перемешивают и нагревают при повышенном давлении. Напр., смесь (в вес. ч.) поливинилхлорида 50, пластификатора 30 (эфиры себациновой к-ты), фенилен-1,3,-диизоцианата 2—7, бутиленгликоля 1—4, S 6, графита 11 и 2—4 рицинолеата Sn обрабатывают на вальцах и формуют в прессе при 300 *кг/см*² и т-ре 190° в виде пластин, из которых вырезают уплотняющие детали. М. Альбам

23277 П. **Горячая вытяжка листового поливинилового спирта. Нагано, Морита, Кодама** (ポリビニルアルコールシートの熱延伸方法. 長野浩一, 森田榮一 小玉操一) [倉敷レイヨン株式會社, Курасики рэйон кабусика кайся]. Японск. пат. 7344, 9.10.54

Листы из поливинилового спирта толщиной 1 *мм* (влагосодержание 12,1%) нагревают 10 сек. при 100°, вытягивают вдвое, подвергают термообработке в воздухе (10 сек., 100°) и через 2 мин. охлаждают до ~ 20°. Получают материал с сопротивлением разрыву 10,4 *кГ/мм*² и относительным удлинением 65%. Э. Тукачинская

23278 П. **Растворы полимеров акрилонитрила в смесях пропиленкарбоната и воды. Джонс, Тодд** (Solutions of acrylonitrile polymers in mixtures of propylene carbonate and water. Jones Evan Islwyn, Todd Minor) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2733978, 7.02.56

Полиакрилонитрил (I) растворяют в смеси воды (14—40%) с пропиленкарбонатом (II). I получают сополимеризацией 85—100 ч. акрилонитрила с 0—15 ч. винилового соединения в присутствии 5—40% (от графт-полимера) водорастворимого высокомолекулярного в-ва с мол. в. > 1000. После тщательного перемешивания I и р-рителя при 95—100° в течение ≥ 30 мин. р-р используют для получения волокна и пленок. Регенерацию II в коагуляционной ванне производят либо охлаждением до 0°, либо введением бензола с последующим охлаждением до т-ры ≤ 25°; выделившийся II отделяют от воды. Пример. В смесь 16 ч. II и 4 ч. воды, нагретую до 50°, при энергичном перемешивании добавляют 2,2 ч. сополимера акрилонитрила с 2-винилпиридином (93 : 7). При этой т-ре смесь перемешивают в течение 30 мин., нагревают до 98—100° и перемешивают еще 30 мин. Получают 10%-ный р-р сополимера с вязкостью 9 *пуаз* при 100° и т-рой осаждения 85°. А. Петрашко

23279 П. **Способ улучшения свойств полиакрилонитрила и его сополимеров с другими виниловыми соединениями. Зейдель** (Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Polyacrylnitril und Mischpolymerisaten von Acrylnitril mit anderen Vinylverbindungen. Seydel Robert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 919665, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7798 (нем.)]

Указанные полимеры (в виде волокна или пленки) обрабатывают галоидными соединениями бора (BF_3), обычно в газовой фазе. Р. Франкфурт

23280 П. Способ получения матированных сополимеров, содержащих более 50 молярных процентов акрилонитрила. Хош (Verfahren zur Herstellung getrübter, zu mehr als 50 Molprozent aus Acrylnitril aufgebauter Polymerisate bzw. Mischpolymerisate. Hosch Ludwig) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951303, 25.10.56

Способ получения матированных полимеров или сополимеров, содержащих >50 мол. % акрилонитрила (напр., сополимера из 70 % акрилонитрила и 30% метилметакрилата), отличается тем, что к мономеру или к смеси мономеров добавляют эфир кремневой к-ты (напр., 0,1—5% этилового эфира поликремневой к-ты), а также красители и (или) наполнители. Полученные полимеры применяют, напр., при изготовлении ламп. Напр., при полимеризации смеси (в вес. ч.) 70 акрилонитрила, 30 метилметакрилата и 5 тетраэтоксисилана получают белый матовый полимер, который при кратковременном нагревании при 150° становится не темнее кремово-желтого. М. Альбам

23281 П. Гидролиз полимеров и вещества для структурирования почвы (Hydrolysis of polymers and soil-conditioning agents comprising the hydrolyzed polymers) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 732912, 29.06.55

Полиакрилонитрил, полиметакрилонитрил или их сополимеры со стиролом, α-метилстиролом, винилацетатом, винил- или винилиденхлоридом и эфирами акриловой, метакриловой или малеиновой к-ты диспергируют в смеси воды и 50—95% спирта ф-лы $HOC_nH_{2n}\cdot(OC_mH_{2n})_xH$, где m и n — целые числа от 1 до 4, x — целое число от 0 до 3. Суспензию нагревают до т-ры > 40° в присутствии гидроокисей щел. металлов. Гидролизованные полимеры используют для структурирования почвы. Б. Киселев

23282 П. Способ получения сополимеров винилиденхлорида, винилхлорида и эфиров акриловой или метакриловой кислот в водной суспензии. Йост (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten aus Vinylidenchlorid, Vinylchlorid und Acsrylsäure — bzw. Methacrylsäureestern in wäßriger Suspension. Jost Konrad). [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 950813, 18.10.56

Смесь винилиденхлорида (⩾75%), винилхлорида и эфира акриловой или метакриловой к-ты (0,1—3%) полимеризуют в водн. суспензии. Напр., в эмалированный автоклав последовательно загружают (в ч.) при 25° и в отсутствие O_2 20 000 дистил. воды, 200 Na_2HPO_4, 50 NaH_2PO_4, 4 $NaHSO_3$, 220 нитрила азоизомасляной к-ты, 60 метилметакрилата, 1800 винилхлорида и 10 200 винилиденхлорида нагревают смесь до 50° и полимеризуют 12 час. Твердый гранулированный полимер (10 400 ч.) отделяют в центрифуге от водн. фазы, промывают водой и сушат. Продукт полностью растворим в тетрагидрофуране, при прессовании (175°, 200 *ати*) дает однородные пластины, а при шприцевании — однородный прозрачный пруток с прочностью 250 *кг/см*². Без добавления эфиров ненасыщ. к-т сополимер только частично растворим в тетрагидрофуране и при шприцевании дает пруток, содержащий включения в виде узлов. М. Альбам

23283 П. Получение термопластичных композиций (Procédé de fabrication de compositions thermoplastiques et produits obtenus) [Semtex Ltd Soc. An. des Pneumatiques Dunlop]. Франц. пат. 1100426, 20.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 516 (франц.)]

Мономер или аналогичный низкомолекулярный полимер смешивают с каменноугольной смолой и полимеризуют смесь, в которую можно также добавлять и другие компоненты. Ю. Васильев

23284 П. Композиции, содержащие смесь глицидных полиэфиров двухатомных фенолов. Уайлс, Илам (Compositions containing a mixture of ghycidyl polyethers of dihydric phenols. Wiles Quentin T., Elam Daniel W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2735829, 21.02.56

Композиция состоит из смеси глицидного полиэфира 2-атомного фенола с 3—20 вес.% другого глицидного полиэфира 2-атомного фенола. Оба полиэфира содержат цепь с чередующимися остатками глицерина и 2-валентными ароматич. радикалами, связанными эфирными атомами O. Полиэфиры имеют ф-лу

$$\overline{OCH_2CH}CH_2(OROCH_2CHOHCH_2)_nOROCH_2\overline{CHCH_2O}$$

(R — 2-валентный ароматич. углеводородный радикал), причем 1-й полиэфир имеет т. пл. < 25° (по Дюррану), и содержит 1,7—2 эпоксигруппы и 1—15 ароматич. радикалов в молекуле; 2-й полиэфир имеет т. пл. > 75° (по Дюррану), содержит 1,2—1,8 эпоксигруппы и ⩾ 4 ароматич. радикалов в молекуле. Ароматич. радикалы в глицидных полиэфирах могут быть производными 1,1-*бис*-(4-оксифенил)-этана, или 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана и могут быть одинаковы или различны. Композиции применяют для изготовления клеев, покрытий и пластмасс. Я. Кантор

23285 П. Получение полиэтилентерефталата. Сандбек, Изли, Баллентайн, Ли, Изли (Fabrication de téréphtalate de polyethylène. Sundbeck E. H., Easley W. K., Ballentine J. B., Lea K. R., Easley W. K.) [The Chemstrand Corp.]. Франц. пат. 1099655, 8.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 519 (франц.)]

Этиленгликоль нагревают с диметилтерефталатом в присутствии каталитич. кол-ва соли Cd, Co, Mn или Zn и жирной к-ты, содержащей 2—6 атомов C, или алифатич. двуосновной к-ты с 2—10 атомами C, до прекращения выделения метанола. Р-цию продолжают в присутствии того же катализатора при повышенной т-ре и уменьшенном давлении до получения линейного полиэфира, имеющего требуемую степень полимеризации. Ю. Васильев

23286 П. Получение полиэтилентерефталата с применением в качестве катализатора соединений сурьмы. Биллика, Каррьел (Production of polyethylene terephthalate using an antimony compound as catalyst. Billica Harry R., Carriel Jonathan Turner) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2739957, 27.03.56

Полиэтилентерефталат получают переэтерификацией этиленгликолем эфира терефталевой к-ты и первичного насыщ. алифатич. спирта, содержащего 1—4 атома C. Р-цию проводят в присутствии катализатора, в качестве которого (для первой стадии р-ции переэтерификации) используют любое соединение Ca, напр. гидрид, окись, карбид или цианамид Ca или Ca-соли бромистоводородной, борной, вольфрамовой, муравьиной, уксусной, гликолевой или стеариновой к-т. Кол-во катализатора составляет 0,00035—0,011 *г/атома* Ca на 1 моль диметилтерефталата (I) или (лучше) 0,001—0,003 *г/атома* Ca на 1 моль I. В качестве катализатора второй стадии процесса (поликонденсации) применяют соединения Sb, напр. Sb_2O_3, оксихлорид Sb, SbF_3, антимонилоксиацетат Na или антимонилтартрат K. Кол-во катализатора составляет 0,0003—0,0013 *г/атома* Sb на 1 моль I. Катализаторы можно вводить одновременно. Пример: смесь (в ч.) 58 диметилтерефталата, 40 этиленгликоля, 0,0174 гидрида Ca и 0,0174 Sb_2O_3 нагревают до 118° и в течение 3,5 часа отгоняют метанол. Продукт конденсируют в автоклаве при 275° и 0,5 *мм* рт. ст. в течение 5,1 часа. Полимер имеет приведенную вязкость 0,66. А. Петрашко

23287 П. **Получение полиэфиров с использованием в качестве катализатора основного уксуснокислого железа.** Салливан (Production of polyesters using basic ferric acetate as catalyst. Sullivan John K.) [Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2740768, 3.04.56

Реакция переэтерификации между гликолем и эфирами терефталевой или изофталевой к-т или их смесями с последующей конденсацией полученных сложных эфиров протекает в присутствии основного уксуснокислого железа ф-лы $Fe(OH)_2(C_2H_3O_2)$, являющегося катализатором, кол-во которого составляет 0,003—0,05% от веса эфиров. Напр., смесь, состоящую из 12 ч. этиленгликоля, 12 ч. смеси диметилтерефталата и диметилизофталата (75 : 25) и 0,0038 ч. основного уксуснокислого Fe нагревают при 197° в атмосфере N_2 при обычном давлении в течение 3,5 час. После выделения ~ 90% метанола давление постепенно понижают до 0,1 *мм* рт. ст. и удаляют непрореагировавший гликоль. Конденсацию далее проводят при 260° и давл. 1 *мм* рт. ст. в течение 5,5 час. Полученный полиэфир имеет вязкость 19,62 *пуаз* при 280°.

Ю. Петрашко

23288 П. **Получение полиэфиров из циклических шестичленных сложных эфиров.** Клейне (Procédé de préparation de polyesters à partir d'esters cycliques à six chaînons. Kleine Johannes). Франц. пат. 1115278, 23.04.56

Полиэфиры с высоким мол. весом получают из циклич. шестичленных сложных эфиров, напр. гликолидов или лактидов (напр., из δ-валеролактона, триметиленкарбоната или этиленоксалата), полимеризуя или сополимеризуя их в присутствии 0,1—0,3 вес.% металлов II или IV группы периодической системы, их алкоголятов, окисей, гидроокисей или солей слабых к-т [напр., в присутствии MgO, $Ca(OH)_2$, PbO, ZnO, $PbCO_3$, $Ca(OCOCH_3)_2$], растворимых полностью или частично в исходных в-вах или продуктах их полимеризации. Катализаторы можно вводить по частям через определенные промежутки времени. В р-цию можно вводить регуляторы длины цепи. Процесс проводят непрерывно, без доступа воздуха, при необходимости в присутствии р-рителей или разбавителей, при 130—200° (или 130—170°). Полимеры можно подвергать термич. обработке при т-рах выше или ниже т-ры собственно полимеризации. Напр., смешивают 100 *г* лактида с 0,1 *г* ZnO, нагревают, перемешивая 1 час до 130°, и полимеризуют 12—18 час. при 150°. По охлаждении получают твердое, почти бесцветное, прозрачное, не липкое в-во с т. размягч. ~ 80°.

Ю. Васильев

23289 П. **Металлорганические катализаторы для получения полиэфиров.** Колдуэлл, Колдуэлл, Рейнолдс (Nouveaux catalyseurs organométalliques et procédé de préparation de polyesters, portant application de ces catalyseurs. Caldwell John R., Caldwell John R., Reynolds Delbert D.) [Kodak-Pathe]. Франц. пат. 1101621, 10.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 516 (франц.)]

Линейные полиэфиры из ароматич. дикарбоновых к-т и гликолей получают с использованием в качестве катализаторов щел. солей, содержащих комплексные радикалы типа $[Al(OR)_4]^-$ или $[Ti(OR)_6]^{2-}$.

Ю. Васильев

23290 П. **Продукты реакции фурановых смол с талловым маслом.** Фрей (Furan resin-tall oil reaction product. Frey Raymond M.) [McGraw Electric Co.]. Пат. США 2735826, 21.02.56

Термореактивные смолы получают сополимеризацией 30—50% таллового масла, 0—100% фурфурола и 0—100% фурфурилового спирта (или других фурановых производных — тетрагидрофурфурилового спирта, фурфурилацетата, тетрагидрофурана, фуроиламида или фуроилгалогенида) в присутствии кислотных катализаторов — HCl, H_2SO_4, P_2O_5, $FeCl_3$ и др. Р-ция смолообразования протекает вначале экзотермически. По окончании экзотермич. фазы продолжают нагревание смеси до достижения необходимой вязкости. Напр., смесь таллового масла, фурфурола и фурфурилового спирта нагревают с 2% диэтилсульфата на водяной бане от ~20 до 82° в течение 30 мин. По истечении этого периода т-ра смеси самопроизвольно поднимается на ~ 10°. Смесь охлаждают до 82° и выдерживают при этой т-ре до достижения желаемой вязкости. Готовую смолу с вязкостью 400—500 *спуаз* при 60° отливают в формы и отверждают при 79—82° в течение 4—5 час. или при ~ 20° в течение 2—4 дней. Точные соотношения компонентов приведены на треугольной диаграмме, приложенной к описанию патента.

Я. Кантор

23291 П. **Прессматериал из аминопласта.** Акита, Нагаи (アミノ樹脂成型材料製造法. 秋田務, 長井登之雄) [理研合成樹脂株式會社, Рикэн госэй дзюси кабусики кайся]. Японск. пат. 8040, 7.12.54

Продукт первичной конденсации, полученный нагреванием смеси 39 ч. мочевины, 12 ч. $(NH_2)_2CS$ и 120 ч. формалина в присутствии аммиачного катализатора, смешивают с 0,1—0,5 ч. 1-$(H_2N—CH_2SO_2NH)$-$C_{10}H_7$ и 35 ч. древесной муки.

Э. Тукачинская

23292 П. **Меламиноформальдегидная смола для слоистых материалов.** Элмер, Анас, Райдер (Melamine-formaldehyde laminating syrup. Elmer Curtis, Anas Thomas, Rider Stuart H.), [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2740737, 3.04.56

Меламиноформальдегидную смолу для слоистых материалов получают конденсацией смеси (в молях) 1 меламина, 2—5 формальдегида, 0,1—1,0 толуолсульфамида и 0,0006—0,006 аммелина, аммелида, циануровой к-ты или их смеси (~ 20% аммелида и ~ 80% циануровой к-ты). Напр., 126 ч. меламина, 202 ч. формалина (конц-ия 37%) и 0,5 ч. аммелина диспергируют в 60 ч. воды. pH дисперсии доводят до 8,5 с помощью NaOH и нагревают при т-ре кипения и атмосферном давлении в течение 30 мин. при непрерывном перемешивании. Затем в смесь добавляют 40 ч. *п*-толуолсульфамида, понижают pH до 7—8 муравьиной к-той и продолжают нагревание смеси в указанных условиях до т-ры помутнения ~ 10—20°. Полученной смолой, разбавленной до конц-ии 40—60% водой или смесью воды с алифатич. спиртом (метанолом, этанолом, пропанолом, изопропанолом, 20—30 ч. спирта на 100 ч. воды), пропитывают бумагу, древесину или ткань и т. п. Пропитанные материалы сушат при 120° и прессуют при 150° и давл. 70,3 *кГ/см²*.

Ю. Петрашко

23293 П. **Модифицированная меламиноформальдегидная смола.** Элмер, Анас, Райдер (Modified melamine-formaldehyde. resin. Elmer Curtis, Anas Thomas, Rider Stuart H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2740736, 3.04.56

Модифицированную меламиноформальдегидную смолу получают соконденсацией при pH 8—10 1 моля меламина с 2—4 молями CH_2O в присутствии аммелина, аммелида, циануровой к-ты или их смесей (напр., смеси 80% циануровой к-ты и 20% аммелида) в качестве модификатора. Вместо CH_2O можно использовать параформальдегид. Модификатор берут в кол-ве 0,0006—0,006 моля. Напр., 126 ч. меламина, 202 ч. формалина (37%-ного) и 0,5 ч. аммелина диспергируют в 60 ч. воды, доводят pH среды до 8,5 с помощью NaOH и конденсируют при нагревании. Модифицированная смола обладает повышенной т-рой размягчения по сравнению с немодифицированной, при т-ре 130—160° переходит в неплавкое и нерастворимое состояние и

применяется для изготовления слоистых пластиков. Нанос смолы на бумагу в произ-ве слоистых пластиков составляет 60—65%. Прессование производят под давл. 70,3 *кГ/см²* при 150° в течение 3 мин. для 12 слоев бумаги. А Петрашко

23294 П. **Способ стабилизации водных растворов конденсационных смол из мочевины и (или) меламина и формальдегида. Шлейпен** (Verfahren zur Stabilisierung harzartiger, in Wasser gelöster Kondensationsprodukte aus Harnstoff und/oder Melamin und Formaldehyd. Schleipen Raymund) [Raymund Schleipen und «Sachtleben» Akt.-Ges. für Bergbau und chemische Iindustrie]. Пат. ФРГ 954293, 13.12.56

Водные р-ры конденсационных смол из мочевины и (или) меламина и CH_2O стабилизируют с помощью небольших добавок дитионита. Напр., 3 моля мочевины и 10,4 моля 40%-ного р-ра CH_2O конденсируют при 80—85° в течение 30 мин. при pH 6,5, отгоняют воду и избыточный CH_2O под вакуумом и получают прозрачную густую смолу (конц-ия > 80%), растворимую в воде. В таком виде смола переходит в состояние нерастворимого в воде геля через ~ 1 месяц. При добавлении 5% р-ра $Na_2S_2O_4$ (конц-ия 10%) смола остается растворимой в воде даже при хранении > 2 лет. М. Альбам

23295 П. **Получение смешанных полиамидов. Друитт, Хардинг** (Production of interpolyamides. Drewitt James G. N., Harding Gordon F.) [Camille Dreyfus]. Канадск. пат. 512813, 10.05.55

Для получения полиамидов конденсируют в эквимолекулярных кол-вах смесь дифункциональных диаминов и дикарбоновых к-т (или их производных). В составе диаминов находится ⩽ 25 мол.% первичных ароматич. диаминов, диацетильные производные которых имеют т. пл. ⩾ 230°; остальную часть представляют алифатич. диамины. Напр., смесь диаминов содержит 5—15 мол.% бензидина или ⩽ 20 мол.% диаминов бензидинового ряда, диацетильные производные которых имеют т. пл. ⩾ 270°. С. Басс

23296 П. **Полиэфирамиды, модифицированные аминокислотами, и способ их получения. Кропа** (Amino acid modified polyester-polyamide condensation products and process of producing the same. Kropa Edward L.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 512666, 10.05.55

Смесь 1 моля моноалкилоламина, аминокислоты, не выделяющей NH_3 при нагревании, и 1 моля дикарбоновой к-ты (не образующей при нагревании ангидрида и не имеющей двойной связи в α, β-положении) нагревают при 180—220° до тех пор, пока образующаяся смола не будет иметь кислотное число и аминочисло < 5. В качестве исходных в-в служат этаноламин, ε-аминокапроновая к-та, производные белков и себациновая к-та. Р. Франкфурт

23297 П. **Формованные изделия из полиамидов. Шезо** (Nouveaux articles conformes à bases de superpolyamides. Chezaud Jean) [Rhodiaceta]. Франц. пат. 1099407, 5.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 519 (франц.)]

Изделия с матовой поверхностью из полиамидов содержат 0,5—5% матирующих в-в и небольшие кол-ва ионов Mn и Cu. Эти изделия значительно более светостойки, чем содержащие то же кол-во ионов одного Mn или Cu. Ю. Васильев

23298 П. **Способ разложения полиуретанов. Ринке** (Verfahren zur Aufspaltung von Polyurethanen. Rinke Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951268, 25.10.56

Полиуретаны обрабатывают водой при высоком давлении, причем до, во время или после этой обработки добавляют окислы или гидраты окисей щел.-зем. металлов или Mg, и из смеси продуктов гидролиза выделяют отгонкой ди- или полиамин и диол. Способ применяют при переработке отходов. Напр., 70 ч. линейного полиуретана из 1,4-бутандиола и 1,6-гександиизоцианата быстро нагревают в автоклаве до 240° с 125 ч. воды и 187 ч. тонкого порошка $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при давл. 37 *ат*, выдерживают 2 часа при этой т-ре, быстро охлаждают, отсасывают осадок и промывают его несколько раз. Сконцентрированный р-р разгоняют в вакууме: диамин отгоняют при 100°/15 *мм* и бутандиол — при 125—130°/15 *мм*. Выход 29,2 ч. гексаметилендиамина (96%) и 21,3 ч. бутандиола (88%). М. Альбам

23299 П. **Способ получения кремнийорганических соединений. Виберг, Буххейт** (Process for the production of silicones. Wiberg Egon, Buchheit Paul) [Firma Sud — Chemie A.-G.]. Пат. США 2738858, 13.03.56

Способ состоит в том, что эфиры ортокремнёвой к-ты ф-лы $H_nSi(OR)_{4-n}$ или простые эфиры ф-лы ROR обрабатывают галоидсиланами, имеющими общую ф-лу H_nSiX_{4-n}, где R — органич. радикал (напр., CH_3—, C_2H_5—, *н*-C_3H_7—, *изо*-C_3H_7—, *н*-C_4H_9— или *изо*-C_4H_9—), X — галоид, $n = 0$ или 1, в присутствии элементарных Na, Li, Mg, Cd, Zn, Hg, Al или сплавов Fe-Si, Si-Al, Al-Fe-Si, способных взаимодействовать с алифатич. соединениями, радикал которых имеет электроотрицательный характер. В качестве галоидсиланов используют, напр., $SiCl_4$, $SiBr_4$, $HSiCl_3$. Металл берут в кол-ве, эквивалентном содержанию галоида. Р-ция протекает при т-ре > 100° (до 300°) и давл. 1,5—130 *атм*. Напр., смесь 0,134 моля тетрахлорсилана, 0,136 моля тетраэтилового эфира ортокремнёвой к-ты и 15 *г* Mg, активированного йодом, нагревают в течение 6 час. при 160—180° и избыточном давл. 800 *мм* рт. ст. Продукт р-ции экстрагируют диэтиловым эфиром, экстракт выпаривают и полученное желтоватое масло с вязкостью 10—11 *сст* разгоняют в вакууме. А. Петрашко

23300 П. **Способ разъемного соединения деталей из любых материалов. Едличка** (Verfahren zur lösbaren Verbindung beliebiger Materialien. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 948073, 30.08.56

Доп. к пат. ФРГ 935690 (РЖХим, 1957, 21051). Детали соединяют силиконовой пастой и одновременно обычными способами (болтами, заклепками, гвоздями), которые принимают на себя статич. нагрузки. Н. Гарденин

23301 П. **Пленкообразующая композиция на основе ацетата целлюлозы. Фордайс, Грамки** (Cellulose acetate film-forming composition and a film made therefrom. Fordyce Charles R., Gramkee Bruce E.). [Eastman Kodak Co]. Пат. США 2739069, 20.03.56

14—19%-ный р-р ацетата целлюлозы (с содержанием ацетильных групп 42,5—44%) в трехкомпонентном р-рителе, состоящем из 83—93% метиленхлорида, 2—5% метилового спирта и 5—12% бутилового спирта, используют для отливки пленки. Пленка может быть пластифицирована трифенилфосфатом, трикрезилфосфатом, диэтилфталатом, дибутилфталатом и другими пластификаторами в кол-ве 10—20%, а также может содержать красители. Ю. Петрашко

23302 П. **Прочная термостойкая пластмасса. Диглс** (High strength heat resistant plastic material. Diggles Frederick W.) [North American Aviation, Inc.]. Пат. США 2742443, 17.04.56

Материал содержит 100 вес. ч. метилметакрилата, 20—25 вес. ч. ацетобутирата целлюлозы, имеющего 38% бутиратных групп и катализатор полимеризации — бензоин или перекись бензоила. А. Петрашко

23303 П. Очистка и обесцвечивание эфиров. Финелли (Purification and decolorization of esters. Finelli Anthony F.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2748159, 29.05.56

Эфиры фталевых к-т, применяемые как пластификаторы, общей ф-лы $ROOC-C_6H_4COOR$, где: R — алифатич. цепь с 1—20 атомами C или цепь с 3—20 атомами C с боковыми алкильными, арильными, алкиларильными или алициклич. группами, обесцвечивают катионообменными смолами с последующей обработкой адсорбентом. Очищаемые эфиры обычно имеют мол. в. > 190, вязкость > 9 *спуаз* при 20° и т. кип. > 150°/4 *мм*. Катионообменные смолы содержат группы SO_3H, COOH, остатки фосфиновой к-ты или фенольные OH-группы, а также могут быть неорганич. соединениями типа алюмосиликатов. В качестве адсорбентов используют активированные уголь, окись Al, окислы Mg, Co или Ba, тальк, пемзу, песок, порошок стекла, известняк. Напр., 150 *г* перегнанного 1 раз ди-2-этилгексилфталата, цветностью в условных единицах > 100, смешивают с 15 *г* сульфированного полистирола, встряхивают 10 мин. и оставляют стоять 15 час. Затем к фильтрату добавляют 15 *г* активированного угля, поднимают т-ру до 160° и медленно перемешивают. Через 1 час горячую смесь отфильтровывают, охлаждают до 20°. Цветность продукта снижается до 0. В. Сергеев

23304 П. Способ получения негорючих пластмасс. Самюэль (Procédé d'obtention de matières plastiques ininflammables. Samuel André-Albert). Франц. пат. 1109057, 20.01.56

Полимер (полистирол или полиэфиры) тщательно смешивают с гексахлорэтаном и вводят в небольшом кол-ве (< 15% от смеси) другие гасящие в-ва (Sb_2O_3, трикрезилфосфат). Напр., 90 ч. полистирола тщательно перемешивают на вальцах с 5 ч. C_2Cl_6 и 5 ч. трикрезилфосфата при повышенной т-ре. Получают негорючий и значительно менее хрупкий материал, чем аналогичный материал, содержащий ~ 10% C_2Cl_6. Я. Кантор

23305 П. Стабилизация галогенсодержащих полимеров против действия тепла и света с помощью солей эпоксилированных жирных кислот (Procédé de stabilisation de substances polymères contenant des halogènes contre l'action de la chaleur et de la lumière à l'aide de sels d'époxydes d'acides gras) [Buffalo Electro — Chemical Co. Inc.]. Франц. пат. 1108148, 9.01.56

Для повышения тепло- и светостойкости галогенсодержащих полимеров (поливинилхлорида) в последние вводят 0,5—5% солей металла (Ca, Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Al, Zr, Pb, Sn, Sb, Cr, Mn, Co) и замещ. или незамещ. алифатич. эпоксилированных к-т с прямой или разветвленной цепью из 11—22 атомов C, являющихся производными высших жирных к-т. Я. Кантор

23306 П. Стабилизация винилхлоридных смол. Сиромацу, Хасимото (鹽化ビニール系合成樹脂の安定化方法. 白松豊太郎,橋元周三郎) [日本電信電話公社, Нихон дэнсин дэнва кося]. Японск. пат. 7343, 9.11.54

Сополимер CH_2CHCl, $CH_2CHOOCCH_3$, $CH_2CHCO_2C_2H_5$ и CH_2CCl_2 (по 100 ч.) обрабатывают 0,5—20 ч. малеиновой к-ты или ее алкиловых эфиров. Э. Тукачинская

23307 П. Способ цветостабилизации полимеров, содержащих акрилонитрил. Прайс, Роч (Color stabilization process for polymers containing acrylonitrile. Price Raymond M., Roche Arthur F.) [The Dow Chemical Co]. Пат. США 2739140, 20.03.56

Твердый полимер получают полимеризацией смеси, состоящей из 20—40% акрилонитрила и 80—60% стирола, α-метилстирола (I) или их смеси. В смесь мономеров вводят 0,1—1% цветостабилизатора — щавелевую, глиоксиловую или муравьиную к-ты. Напр., смесь 25 ч. акрилонитрила, 32 ч. стирола, 32 ч. I и 0,9 ч. ненасыщ. димера I полимеризуют в присутствии 0,2% $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Полученный полимер обладает повышенной цветоустойчивостью. Ю. Петрашко

23308 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные алкиловыми эфирами тиогликолевой кислоты. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilized with certain alkyl esters of thioglycolic acid. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2745821, 15.05.56

Сополимеры акрилонитрила с изобутиленом, винилхлоридом или винилацетатом, содержащие ≥ 60% звеньев акрилонитрила, стабилизируют этиловым (бутиловым или амиловым) эфиром тиогликолевой к-ты. Стабилизатор добавляют от 1 до 20 вес.%, предпочтительнее 5—15 вес.%. Получают полимеры мало или совсем не изменяющие цвета, менее хрупкие под влиянием УФ-света, чем полимеры без стабилизатора. В. Сергеев

23309 П. Пластический материал и его изготовление (Produit à base de plastique son procédé de préparation et son application, notamment à la confection de joints) [Société françaises de peintures Bitumineuses A.-E. Petit et Fils (S. A. R. L.: Bitulac)]. Франц. пат. 1109579, 31.01.56

Пластическая масса, используемая в виде уплотняющих паст в строительной технике и приобретающая пластич. свойства на холоду, содержит тонкий порошок винилового полимера (поливинилхлорида, -хлорацетата, -бутирата или -ацетата) и смесь пластификатора и р-рителя. Напр., в смесь 40 ч. трикрезилфосфата и 10 ч. циклогексанона перед употреблением вводят 15 ч. талька и 35 ч. поливинилхлорида. Ю. Васильев

23310 П. Способ и устройство для подготовки термопластичных смол к дальнейшей переработке. Бреннер (Verfahren und Vorrichtung zum Vorbereiten thermoplastischer Kunststoffe zwecks weiterer Verarbeitung. Brenner Friedrich) [Pfälzische Gummiwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 917871, 13.09.54 [Chem. Zbl., 1956, 126, № 18, 4229 (нем.)]

Рыхлый слой обладающего текучестью прессматериала толщиной 10—50 *мм* проводят через ВЧ-поле, после чего подвергают дальнейшей переработке, напр. вальцеванию. Для транспортировки массы через ВЧ-поле применяют ленту из силиконового каучука или из резиновой смеси, изготовленной с применением силиконового каучука. Р. Франкфурт

23311 П. Аппарат и способ производства пластмассовых стержней, армированных стеклянными нитями. Панхерц (Apparatus and method of manufacturing rods of glass fiber-reinforced plastic. Pancherz Hans). Пат. США 2741294, 10.04.56

Стеклянные нити разматываются с подающих катушек и поступают в бак с жидкой термореактивной смолой, способной отверждаться при низком давлении (напр., содержащей ненасыщ. полиэфиры). Нити с нанесенной на них смолой собирают в жгут и протягивают через металлич. трубу, соединенную непосредственно с баком со смолой. Труба, которая придает пластику форму стержня, помещена в туннельной печи. В первой секции печи поддерживают т-ру 60°, а во второй и третьей — т-ру 110°. Проходя по трубе, пластик затвердевает, а в третьей секции печи, выйдя из трубы, окончательно полимеризуется. Движение стержня осуществляется спец. тянущим механизмом. Готовый материал нарезают на отрезки нужной длины. В середине формующей трубы может быть помещен стержень; в этом случае пластик, проходя между стержнем и стенками трубы, будет принимать форму трубки. Приведены схематич. чертежи аппара-

та для изготовления описываемого материала и основных его узлов. А. Петрашко

23312 П. Материалы на основе минеральных волокон и их получение (Agglomérés à base de fibres minérales et leur fabrication) [Karlholms Aktiebolaget]. Франц. пат. 1115213, 20.04.56

Материалы из минер. волокон получают связыванием водн. суспензии минер. волокон водн. р-рами целлюлозы (напр., медноаммиачным р-ром или р-ром цинката) или ее производных, напр., карбоксиметилцеллюлозы, метилэтилцеллюлозы и др., осаждая полимер на волокне подкислением к-той, напр. H_2SO_4, или солями 2- или 3-валентных металлов, напр. квасцами или $Fe_2(SO_4)_3$ при pH ~ 4; затем суспензию обезвоживают, волокна, покрытые пленкой целлюлозы или ее производного, прессуют и сушат, получая прочный, легкий и несгораемый материал. Предпочтительно водн. суспензию волокна подкисляют квасцами или H_2SO_4 и прибавляют р-р целлюлозы при размешивании. Ю. Вендельштейн

23313 П. Развальцовывание и вытягивание пленок. Вон, Хоккетт (Stretching and laminating thermostretchable film. Vaughan Paul J., Hockett Norman W.). [Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2740741, 3.04.56

Вытянутую в горячем состоянии пленку (из хлорированного каучука, полиэтилена или поливинилхлорида) склеивают с подложкой, в качестве которой используют металлич. фольгу, бумагу, пергамин, пергамент, целлофан, макулатурный картон или ткань в зависимости от назначения материала. Склеивание пленки и подложки с нанесенным на нее клеем осуществляется на нагретых до 100° каландрах. Пленку предварительно размягчают при $\sim 93°$ и вытягивают за счет того, что вал, подающий пленку, имеет окружную скорость в 4 раза меньшую, чем каландры. Ю. Петрашко

23314 П. Изготовление облицовочных материалов. (Procédé pour la production de matieres de revêtement.) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»]. Франц. пат. 1059324, 24.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 20, 4712 (франц.)]

Нейтральные или кислые эфиры многоосновных карбоновых к-т и одноатомных низкокипящих спиртов нагревают с 3-атомными спиртами также в присутствии катализаторов и полученную смолу смешивают на вальцах с наполнителями. Продукт р-ции, полученный переэтерификацией, эластичнее и мягче, чем полученный прямой конденсацией. Эластичность можно еще повысить, добавляя при переэтерификации двуатомные спирты (бутан-, бутен- или бутиндиолы или их моноалкиловые эфиры) или высококипящие одноатомные спирты, а также, вводя в процессе переэтерификации кислые или нейтр. эфиры одно- или двуосновных к-т и одно- или двуатомных спиртов. В качестве многоосновных к-т применяют малоновую, щавелевую, янтарную, малеиновую, глутаровую, адипиновую, себациновую, тио- или оксодимасляную, бутилен-1,4-диоксодипропионовую или фталевую к-ту. Напр., 166 вес. ч. диэтилмалоната и 125 вес. ч. триметилолпропана нагревают постепенно до 100—140°, затем до 150° при 30—40 *мм* рт. ст.; смешивают (в вес. ч.): 200 полученной смолы, 200 пробковой муки, 120 древесной муки, 25 окиси железа, 100 мела и 15 канифоли и накатывают смесь на джутовую ткань. Н. Аграненко

23315 П. Процесс и установка для изготовления волокнистых плит (Procédés et dispositif pour a fabrication de plaques de fibrine) [Sud West Chem. G. m. b. H.]. Франц. пат. 1109706, 1.02.56

Установка для изготовления сухим способом плит из неорганич. волокон (минер. шерсти, шлаковаты или стеклянного волокна) имеет следующую конструкцию: волокно загружают через бункер в конусовидную камеру, куда подают вентилятором сильный ток воздуха, образующего с волокном однородную, движущуюся по спирали воздушную взвесь. Во избежание мертвых пространств ввод воздуха можно производить в нескольких точках. К волокну можно добавлять склеивающее в-во (термореактивную фенолоформальдегидную смолу). В этом случае воздух подогревают электроподогревателем. Из камеры смесь по трубе поступает к вращающемуся барабану, который имеет отверстия на поверхности и по оси — отсос воздуха, благодаря чему волокна притягиваются к поверхности барабана в виде тонкого слоя, который непрерывно снимают ножом, укладывающим слой волокна на транспортер. Над транспортером установлено устройство для отрезания и пневматич. съема слоев материала, или же непрерывный лист материала наматывают на приемный вал. Для отверждения смолы плиты или лист проходят через нагревательную камеру. Воздух, отсасываемый из барабана, может циркулировать по замкнутому циклу с помощью вентилятора, подающего воздух в камеру смешения. Другой вентилятор служит для пневматич. съема. Установка может выпускать также цилиндрич. втулки. Ю. Васильев

23316 П. Способ армирования изделий из пластического материала. Леннарц (Reinforcing and supporting means of plastic material for articles consisting of the same material. Lennartz Walter) Пат. США 2741572, 10.04.56

Пакеты или папки из листового пластич. материала, закрытые с двух или трех сторон, для повышения их прочности армируют лентой из такого же или более прочного и упругого материала, имеющей U-образную форму с утолщением в нижней части, что обеспечивает ее жесткость. Армирующую ленту надевают на торцы пакета или конверта и прикрепляют к последнему обычными методами (приклеиванием, сваркой и т. д.). А. Петрашко

23317 П. Профилированные полосы из пластических материалов. Хагельторн (Plastic strips. Hagel-torn Bror Henrik) [Svenska Aktibolaget Polva]. Пат. США 2739089, 20.03.56

Полосы из эластичных пластич. материалов, применяемые для изоляции труб, электрич. кабелей и обмотки различных изделий, имеют в сечении выступы и впадины, расположенные вдоль полосы, с разных ее сторон. При намотке по спирали выступ попадает во впадину и образует плотное замковое соединение по кромке полосы. Полоса для большей эластичности может иметь гофрировку. Б. Киселев

23318 П. Нескручивающийся материал для перепечатывания. Аснес (Non-curling transfer material. Asnes Benjamin) [Dennison Manufacturing Co.]. Пат. США 2733997, 7.02.56

Материал для перепечатывания узоров и других декоративных элементов на поверхности различных типов состоит из пористой бумаги, толщиной $\sim 0,127$ *мм*, покрытой клеем с нанесенным на него узором; поверх клеевого слоя нанесено лаковое покрытие, а между бумагой и клеем расположен промежуточный слой, предназначенный для предохранения материала от скручивания при изменении влажности окружающей среды. Промежуточный слой состоит из мелких (< 5 μ) частиц каолина, талька, $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$ или TiO_2, связанных между собой цементирующим составом. Весовое соотношение наполнителя и цементирующего состава 1 : 3 — 1 : 10. Частицы должны быть связаны таким образом, чтобы между ними оставались незаполненные промежутки для прохождения воды. Цементирующий состав не должен растворяться

в воде и набухать, чтобы не закрыть доступ воды к клеевому слою. Промежуточный слой можно наносить из смеси равных кол-в каолина, α-протеина (конц-ия 17%) и воды. α-Протеин предварительно растворяют в воде, содержащей аммиак и буру. Вместо α-протеина используют эмульсии поливинилацетата, поливинилиденхлорида, сополимера бутадиена и стирола или р-р нитроцеллюлозы. Двухслойное клеевое покрытие (нижний слой) наносят из смеси (в вес. ч.) животного клея 30, канифоли 30, эмульсии поливинилацетата (конц-ия 55%) 37, метоксиполиэтиленгликоля 2 и воды 150. Верхний слой клея состоит из декстрина, смешанного с животным клеем и глицерином с добавкой пекаля.

А. Петрашко

23319 П. Способ изготовления сцинтилляторов из пластмасс. Э й к х о л з, Х о р в у д (Method of making plastic scintillation phosphors. E i c h h o l z Geoffrey G., H o r w o o d John L.) [Her Majesty the Queen in the right of Canada, as represented by the Minister of Mines and Technical surveys]. Пат. США 2733216, 31.01.56

Сцинтилляторы для обнаружения и измерения проникающей радиации, напр. γ-лучей, изготовляют из полистирола. В качестве флуоресцирующих в-в в пластик добавляют трифенил, флуорен, хризен, фенантрен, инден или антрацен в кол-ве 0,2—20% от полистирола (оптимально 1—7% в зависимости от используемого в-ва). В пластик добавляют также дифенилгексатриен, сдвигающий спектр флуоресценции в видимую область, в кол-ве 0,002—0,05%. Напр., 1,6 *г* трифенила и 0,01 *г* дифенилгексатриена смешивают с 50 *г* измельченного в порошок полистирола, смесь помещают в форму и нагревают до 85—105° при давл. 70—140 *кГ/см²* для удаления воздушных включений. Затем поднимают давление до 280—1400 *кГ/см²* и нагревают до т-ры, которая должна быть выше т-ры плавления флуоресцирующего в-ва. При применении трифенила т-ра формования составляет ~ 220°, при применении флуорена 160—180°. Получаемый сцинтиллятор однороден по всему объему с точки зрения преобразования энергии радиации, механически прочен, стабилен в широком диапазоне т-ры и влажности и может быть изготовлен любой формы и размеров.

А. Петрашко

23320 П. Способ введения жидких пенообразователей в полимеры стирола. Щ а с т н ы й, Б у х х о л ь ц (Verfahren zum Einbringen von flüssigen Treibmitteln in Styrolpolymerisate. S t a s t n y Fritz, B u c h h o l z K a r l) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 951299, 25.10.56

Полимер стирола и жидкий пенообразователь (1—15 ч., лучше 3—8 ч., на 100 ч. полимера), не содержащий или содержащий небольшие кол-ва разбавителей, интенсивно перемешивают в закрытом сосуде при т-ре, выше т-ры кипения пенообразователя и ниже т-ры размягчения полимера. Смешение вначале можно проводить при ~ 20°, и затем нагревать смесь до необходимой т-ры. Полученные пеноматериалы применяют для изготовления изоляционных, плавучих и строительных изделий. Напр., 500 вес. ч. гранулированного сополимера из 85% стирола и 15% бутилакрилата и 40 вес. ч. смеси из 95% петр. эфира с т. кип. 44—55°, 2,5% толуола и 2,5% CH_2Cl_2 перемешивают 24 часа. при ~ 20° в герметически закрытом сосуде; затем при продолжающемся перемешивании повышают т-ру до 55°, выдерживают 96 час. и охлаждают. Полученный материал применяют для изготовления формованных пористых изделий нагреванием в перфорированной металлич. форме в атмосфере водяного пара при 110° в течение 20 мин.

М. Альбам

23321 П. Способ изготовления простого поливинилформаля. В и л ь с о н (Method of making porous polyvinyl formal. W i l s o n C. L.), Англ. пат. 732509, 22.06.55

В водн. р-ре, содержащем поливиниловый спирт, CH_2O и кислый катализатор, диспергируют воздух и понижают давление для образования пены. Р-р спирта и к-ты можно отдельно вводить в общую камеру смешения; смесь охлаждают, добавляют водн. CH_2O и перемешивают в контакте с воздухом, пропуская через щели между движущимися поверхностями или создавая турбулентные потоки в массе.

Б. Киселев

23322 П. Способ сохранения свойств искусственных губок (Method for preserving the properties of artificial sponges) [M. A. P. L. A. Soc. R. L.]. Англ. пат. 724786, 23.02.55

Для сохранения свойств искусств. губок в процессе хранения материал нарезают на куски нужных размеров и обрабатывают в водн. р-ре гидрофильного в-ва, обладающего свойством повышать эластичность губки. В качестве гидрофильных в-в используют глицерин, гликоль, глюкозу, $CaCl_2$ или $MgCl_2$. Избыток водн. р-ра одного из указанных выше соединений отжимают с таким расчетом, чтобы в материале осталось 10—20% р-ра (от веса сухой губки). Обработанную таким образом губку заворачивают в водонепроницаемую пленку из поливинилхлорида, хлорированного каучука или полиэтилена и заклеивают для герметичности липкой лентой или заваривают.

А. Петрашко

23323 П. Способ обработки губчатого поливинилацеталя для изготовления фильтров. А м а м а с а, Я с у х а р а (スポンヂ状ポリビニルアセタール濾材の處理法. 天正登美夫, 安原徒雄) [鐘淵紡績株式會社, Канэгафути босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 3790, 28.06.54

Пластину из необработанного губчатого поливинилформаля нагревают при 140°, прессуют до половины первоначальной толщины и охлаждают; получают материал, пригодный для фильтрования мелких частиц без уменьшения фильтрующей способности.

Э. Тукачинская

23324 П. Способ сульфирования нерастворимых ароматических полимеров. Б а у м а н, У и т о н (Method of sulfonating insoluble aromatic materials. B a u m a n William C., W h e a t o n Robert M.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2733231, 31.01.56

Твердый нерастворимый сополимер алкенилароматич. соединения ф-лы $ArC(R)=CH_2$, где Ar — одновалентный ароматич. радикал ряда бензола и R—H или CH_3 (напр., стирола, винилтолуола, винилксилола, хлорстирола, α-метилстирола или α-метил-*n*-метилстирола), и поливинилароматич. соединения (напр., дивинилбензола, метилдивинилбензола, этилдивинилбензола или их смеси) в мелкоизмельченном виде погружают в жидкий SO_2, где он набухает в течение 5—60 мин., а затем действуют на него сульфирующим соединением (жидким SO_3 или хлорсульфоновой к-той) при т-ре от —60 до 40°. Можно также вводить полимер в смесь SO_2 и сульфирующего соединения при т-ре < —30° с последующим нагреванием смеси до т-ры взаимодействия полимера с сульфирующим соединением (~ —10°). Кол-во сульфирующего соединения берут с таким расчетом, чтобы на одно ароматич. ядро сополимера приходилось 0,5—1,5 сульфокислотной группы. Напр., 50 *г* сополимера, содержащего в связанном виде 83,8 вес.% стирола, 7,2% этилвинилбензола и 9% дивинилбензола, измельчают до величины частиц 20—60 меш и погружают в жидкий SO_2, охлажденный до —55°, где выдерживают в течение 30—60 мин. При этом частицы набухают на 1—2%. К смеси добавляют 75 *г* хлорсульфоновой к-ты, перемешивают в течение 75 мин. и нагревают до —10°; при этом

происходит испарение SO_2 и взаимодействие сополимера с хлорсульфоновой к-той. Сульфированный полимер в виде сферич. частиц янтарного цвета промывают водой. Объем полученного продукта 160 *см*³. Ионообменная способность полимера составляет 1,59 моля NaOH на 1 *л*. А. Петрашко

23325 П. Способ получения катионообменной смолы. Конами, Нисиока (陽イオン交換樹脂製造法. 小南文夫, 西岡議一) [倉敷レイヨン株式會社, [Курасики рэйон кабусики кайся]. Японск. пат. 3796, 28.06.54

1 ч. альдегидной смолы, получаемой в качестве побочного продукта конденсации CH_3CHO при изготовлении бутанола, приводят во взаимодействие с 8 ч. конц. H_2SO_4 при 90—100°; продукт охлаждают, промывают водой и сушат. Получают смолу с ионообменной способностью 120 *мг/г* смолы дл. 0,5 н. NaOH. Э. Тукачинская

23326 П. Способ склеивания металлов с помощью тонкой металлической фольги, покрытой с обеих сторон клеем. Едличка (Verfahren zur Verklebung von Metallen mit Hilfe von beiderseitig mit Klebstoff versehenen dünnen Metallfolien. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 946307, 26.07.56

На тонкую фольгу из легкоплавкого металла (Sn или сплав Sn-Pb) с обеих сторон наносят слой эпоксидной смолы или смесь ее с другими смолами. При склеивании место склейки нагревают настолько, что фольга плавится, и клей с обеих сторон фольги соединяется в одно целое; этим обеспечивается высокая прочность склеивания. М. Альбам

23327 П. Крепление листов из синтетических смол к другим материалам. Сугано (合成樹脂膜板を他物體に接着する方法 菅野憲治) [金澤昌玉, Сугано кэндзи, канадзава масатама]. Японск. пат. 7882, 29.11.54

Клей, состоящий из 1000 ч. поливинилхлорида (I) (мол. в. 1200) или сополимера I с $CH_2 = CHOOCCH_3$ (90 : 10), 200 ч. порошкообразного шеллака и 150 ч. дициклогексилфталата, наносят на листы из синтетич. смолы, нагревают до 60—80°, поверх накладывают наклеиваемый материал и нагревают до 150° под давлением. Э. Тукачинская

23328 П. Клей для скрепления пластин из виниловых смол с деревянными или металлическими пластинами. Вата (木質板若くは金属板と鹽化ヴイニール樹脂板とを接合する方法. 和田清一) [日本ダストキーパー株式會社, Нихон дасутокипа кабусики кайся]. Японск. пат. 8039, 7.12.54

100 *г* C_6H_5OH, 150 *г* формалина и 5 *мл* 1 н. HCl при 90° смешивают и постепенно обрабатывают 30 *г* поливинилового спирта. Через 30 мин. воду декантируют и остаток разбавляют $(CH_3)_2CO$ до консистенции сиропа (А). В смесь 100 *г* сополимера бутадиена и $CH_2{=}CHCN$, 150 *г* C, 5 *г* S, 1 *г* меркантобензтиазола и 5 *г* ZnO вводят на вальцах диоктилфталат и затем 200 *г* продукта начальной конденсации C_6H_5OH и CH_2O при 70°; полученный продукт разбавляют $(CH_3)_2CO$ до консистенции сиропа (Б). Готовят 5%-ный р-р (Р) $C_6H_5SO_3H$ в CH_3OH. А смешивают с 5% Р и этой смесью покрывают деревянную или металлич. плиту; Б смешивают с 5% Р и покрывают плиту из виниловой смолы. Через некоторое время обе плиты соединяют и нагревают под давлением до 70°. Э. Тукачинская

23329 П. Слоистый материал со специальной поверхностью на основе термореактивной смолы и способ его изготовления. Кепл (Thermoset synthetic resin laminate with special surface and method of making same. Kepple Charles G.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2739881, 27.03.56

Изоляционный слоистый материал на основе термореактивной смолы имеет спец. поверхность для нанесения печатных схем, для лучшего сцепления проводящего материала с изоляционной основой. На поверхность материала нанесены мелкие (180—320 меш) частицы, вдавленные с одной стороны в изоляционный материал, а с другой — в проводящий, что улучшает сцепление слоев. В качестве подложки используют бумагу, хлопчатобумажную, асбестовую или стеклянную ткань, а в качестве связующего — фенольные, эпоксидные, кремнийорганич. и другие смолы. Пропитанный смолой материал (нанос смолы 65—85%) высушивают до содержания летучих ~ 0,8% и лакируют термореактивным лаком, дающим на поверхности тонкую пленку смолы, на которую наносят в мелкоизмельченном виде карбонат Ca, Mg, доломит или металлы, напр. Fe, Al, Cu, Au, Ag, Sn или Ni. Лаковая пленка должна быть достаточно клейкой для удержания частиц и очень тонкой, чтобы при последующем прессовании частицы не были полностью покрыты смолой. Клеящую смолу получают соконденсацией смеси фенола (25—75%) и крезола (75—25%) с альдегидом (напр., формальдегидом) и термопластичным эфиром канифоли. Формальдегид берут в кол-ве 1—2 молей на 1 моль фенолов, а эфир — в кол-ве 5—20% к весу фенолов. В качестве катализатора применяют р-р аммиака. Напр., смесь (в ч.), состоящую из 450 фенола, 150 крезола, 9 р-ра аммиака (26° Be), 520 формалина (37%-ного) и 60 метилового эфира абиетиновой к-ты конденсируют при т-ре кипения, продукт конденсации сушат в вакууме 561—612 *мм* рт. ст. и 100—110°, после чего растворяют в 320 ч. бутилового спирта. Лак наносят на поверхность пропитанного материала из расчета 8—12 *г/м*², посыпают доломитом (180—240 меш, 70—80 *г/м*²), сушат для перевода смолы в стадию В, а затем кладут в качестве верхнего листа прессуемого слоистого пластика и прессуют при давл. ~70 *кГ/см*² и 160°. Поверхность затем покрывают тонким слоем Cu (~0,05 *мм*), который полностью закрывает частички доломита (или наносят слой металла через трафарет). На медном слое кислотоустойчивой краской наносят электрич. схему, после чего незащищенную поверхность металла вытравливают к-той. Приведен схематич. чертеж процесса изготовления материала. А. Петрашко

23330 П. Электропроводящий материал. Браун, Додж, Бьоркстен (Electrically conductive matirial. Brown Edgar H., Jr, Dodge Encel H., Bjoorsten Johan A.) [Bjorksten Research Lab., Inc.]. Пат. США 2739083, 20.03.56

Материал состоит из непроводящего слоя, поверхность которого испещрена мелкими бороздами, заполненными электропроводящим материалом, покрытым сверху электроизоляционной пленкой полимера. Поверхностное сопротивление проводящего слоя составляет 10 *ом* — 1000 *Мом*. Проводящий слой получают напылением мелких частиц материала, содержащего металл с т. пл. < 1100° (Ag, Pb); т-ра плавления металла или сплава должна быть ниже таковой для непроводящего слоя. В качестве покровного слоя используют пленку из полиэлектролита с сопротивлением < 7000 *Мом* на всю площадь изделия, напр. пленку из сополимера метилметакрилата и метакриловой к-ты. Ю. Петрашко

23331 П. Способ печатания на пленках из пластичного материала. Пинто (Method of printing on plastic films. Pinto Silvio). Пат. США 2733180, 31.01.56

Для нанесения узора на пленку из поливинилхлорида желаемый рисунок или узор сначала наносят на бумагу, предварительно обработанную таким образом, чтобы предотвратить проникновение в нее краски. Поверх рисунка лакированием, обрызгиванием или кистью наносят тонкий слой материала, совмещающегося с поливинилхлоридом (напр., р-р, состоящий

(в %) из 20 поливинилхлорида, 39,6 метилизобутилкетона, 39,6 толуола, 0,4 окиси пропилена и 0,4 кислого *н*-бутилового эфира фосфорной к-ты или 0,4 малеиновой к-ты и пластификатора), и высушивают. Приготовленный таким образом рулонный материал пропускают вместе с поливинилхлоридной пленкой между нагретыми до 64,5° вальцами, обеспечивающими давл. 42—70 *кГ/см*². При этом узор или рисунок, благодаря нанесенному на него полимеру, переходит на пленку поливинилхлорида и прочно на ней удерживается. Бумагу отделяют, а пленку с нанесенным на нее рисунком промывают в воде для удаления остатков клея, которым рисунок был прикреплен к бумаге, и сушат. Рисунок может быть нанесен на обе стороны пленки. В процессе печатания пленка может быть нужным образом вырезана. Приведены схемы, иллюстрирующие описанный способ. А. Петрашко

См. также раздел Химия высокомолекулярных в-в и рефераты: Общие вопросы 23333, 23722. Ионообменные смолы 21340, 21385. Сырье 22304, 22326. Испытания 23686. Кремнийорганич. соединения 21321, 21525—21531, 22343. Привитые и стереоспецифич. сополимеры 23682, 23701, 23702, 23705. Полисилоксаны 21524, 23410, 23411, 23418, 23693, 23728—23731. Эпоксидные смолы 23356, 23725. Полиэтилен 23664, 23683, 23691. Политрихлорфторэтилен 23659. Поливинилхлорид 23688. Полимеризация 23695—23700. Полиакрилонитрил, фракционирование 23670, 23684. Свойства пластич. материалов 23689, 23692. Влияние радиации на полимеры 23706—23708, 23716. Применение пластич. материалов в произ-ве бумаги 23503, 23509, 23510

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

23332. **Автоматика в лакокрасочной промышленности. Часть I и II. Энгельс** (Automation in der Lackindustrie. I, II. Engels Kaspar), Farbe und Lack, 1957, 63, № 1, 1—4; № 2, 70—75 (нем.)

Кратким разбором типичных стадий произв-ва (складирование, дозировка, замешивание, перетир и расфасовка) сделана попытка выявить объем и характер технич. и экономич. затруднений, которые возникнут при автоматизации лакокрасочной пром-сти. Н. Гарденин

23333. **Взаимосвязь между сырьем лакокрасочной промышленности и промышленности пластмасс. Хильперт** (Beziehungen zwischen Lackrohstoffen und Kunststoffen. Hilpert R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 3, 143—148 (нем.)

Сырье, перерабатываемое обоими видами пром-сти, по химич. составу во многих случаях идентично или близко друг к другу. Приведены некоторые статистич. данные по произ-ву синтетич. в-в и лакокрасочной продукции в мировом масштабе, в США и Германии за 1954—1955 гг. Н. Гарденин

23334. **Рационализация процессов лакокрасочной промышленности. Бескин** (Improving materials handling. Beskine J. M.), Paint Manufact., 1957, 27, № 5, 173—178 (англ.)

Обсуждаются возможность применения общих достижений техники в лакокрасочном произ-ве и улучшения, полученные в результате исследования производственных процессов — улучшения упаковки и конвейеризации движения поступающих в произ-ве материалов, механизации и модернизации их обработки. Б. Шемякин

23335. **Алкидные смолы на базе изофталевой кислоты. Киттель** (Alkydharze aus Isophthalsäure. Kittel), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 5, 161—163 (нем.)

Приведена таблица рецептур некоторых показателей технологич. режима варки и скорости высыхания лаков, изготовленных на основе алкидных смол из изофталевой к-ты, содержащих 40—90% масел. Отмечено, что положение кислотных групп изофталевой к-ты препятствует образованию низкомолекулярных соединений циклич. строения. Кратко охарактеризованы ненасыщ. полиэфиры, полиэфиры, модифицированные аминосмолами, силиконсодержащие поликонденсаты и пластификаторы, изготовляемые с применением изофталевой к-ты. В отдельных случаях при изготовлении продуктов конденсации с высокой т-рой плавления (> 230°) с успехом применяется смесь из *изо*- и терефталевой к-т. Н. Гарденин

23336. **Замена глицерина ксилитом при изготовлении эфира канифоли. Фридман Г. А.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 4, 11—14

Исследована и установлена возможность замены глицерина при этерификации канифоли ксилитом, получаемым из растительных отходов — хлопковой шелухи. Опыты показали, что увеличение кол-ва ксилита сверх теоретически необходимого значительно ускоряет процесс этерификации, оптимальное кол-во должно составлять 25% от веса канифоли, оптимальной т-рой этого процесса следует считать 280—290°, этерификация в вакууме в течение 30 мин. повышает т-ру размягчения эфира до 85°; 0,1% CaO или 0,15% $Ca(OH)_2$, введенные в реакционную смесь через 4,5 часа после начала этерификации, сокращают время последней до 10 час. В атмосфере CO_2 без катализатора продолжительность этерификации сокращается до 11 час., в присутствии 0,1 CaO — до 8 час. Эфир, полученный в атмосфере CO_2, значительно светлее, а полученная смола приближается по внешнему виду и физ.-хим. показателям к глицериновому эфиру канифоли. Б. Шемякин

23337. **Пленкообразующие свойства масляных алкидов на основе Δ-4-эндометилентетрагидрофталевой кислоты. Томш** (Filmotvorné vlastnosti olejových alkydů na basi kyseliny Δ-4-endomethylentetrahydroftalové. Tomš Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 5, 276—279 (чешск.; рез. русск., англ.)

Сравнительное исследование высыхающих алкидов, в котсрых фталевый ангидрид (I) замещен полностью или частично на ангидрид Δ-4-эндометилентетрагидрофталевой к-ты (II), показало, что это замещение приводит к значительному улучшению цвета лаков: при 50%-ном замещении I на II с 20 *мг* J до 10 *мг* J, а при полном замещении I на II до 6 *мг* J. Одновременно происходит некоторое замедление высыхания (соответственно 160 мин. и 200 мин., при 140 мин. у контрольного образца), а также к увеличению хрупкости и твердости пленки. Установлено, что в высыхающих алкидах I можно заменить на II в кол-ве до 50%, а в невысыхающих алкидах (резилах) — полностью. Л. Песин

23338. **Этерификация касторового масла фталевым ангидридом. Часть I. Митра, Саха** (Esterification of castor oil with phthalic anhydride. Part I. Mitra Asoke, Saha A. N.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 9, 510—511 (англ.)

Этерификация трех OH-групп триглицерида рицинолевой к-ты в касторовом масле двуосновной к-той приводит к образованию алкидных смол. 25 *г* касторового масла и 10—11 *г* тонкомолотого порошка фталевого ангидрида растворяли в ацетоне. Кислотное число (КЧ) смеси определяли после выпаривания ацетона, в небольшой пробе. Основной р-р наливали в шесть конич. колб, соединенных с обратными холодильниками, и колбы помещали в соляную баню с т-рой 245—250°,

из которой поочередно, через каждые 15 мин., вынимали по одной колбе и определяли КЧ прореагировавшей массы. Приведены результаты определения КЧ первых шести образцов и результаты анализа (КЧ, число омыления, эфирное число, содержание фталевого ангидрида) основного образца, содержащего 37,5% спиртонерастворимых и 62,5% спирторастворимых в-в.

Б. Шемякин

23339. Стабильность лаков холодной сушки. Даггетт (The stability of cold-cure lacquers. Daggett W. F.), Paint Technol., 1957, 21, № 236, 170 (англ.)

Смеси мочевиноформальдегидных смол с алкидами, модифицированными невысыхающими или полувысыхающими маслами, представляют собой лаки холодной сушки, к которым непосредственно перед их применением добавляют небольшое кол-во р-ра кислотного отвердителя (I) в спирте, напр. бутаноле. Кол-во I зависит от требуемой скорости отверждения, желаемых свойств пленки, соотношения между алкидами и аминосмолами и от кислотного числа алкидов. Во многих случаях меньшее кол-во I повышает водостойкость пленок; избыток I приводит к желатинированию лака в течение нескольких часов, если начальная вязкость не очень низка. Очень небольшие кол-ва I не уменьшают стабильность лакового состава, но I истощается при взаимодействии с алкидами. Смесь, содержащая значительное кол-во алкидов с кислотным числом ~35, может сохраняться в течение года, несмотря на содержание твердых в-в > 50%.

Б. Шемякин

23340. Жидкий полибутадиен. Шоттон, Вулф (Liquid polybutadiene. Shotton J. A., Wolfe C. W.), Amer. Paint J., 1957, 41, № 19, 78, 80, 82, 84, 86, 88 (англ.)

Жидкий реакционноспособный полибутадиен был предложен в качестве основы для защитных покрытий горячей сушки с улучшенной хим. стойкостью и теплостойкостью, для спиртовых лаков воздушной сушки (с нафтенатным сиккативом), с улучшенной адгезией и блеском, как модифицирующее в-во, уменьшающее степень сгущения высыхающих масел и алкидных смол и ускоряющее их высыхание, а также в качестве связующего для теплостойких при средних и высоких т-рах пигментированных Al-пудрой внешних и внутренних покрытий. Жидкий полибутадиен устойчив при обычных т-рах, растворим в ароматич., алифатич. и хлорированных углеводородах, нерастворим в воде, ограниченно растворим в ацетоне, низших спиртах, карбитоле и целлозольве. Оптимальные свойства пленок лака на основе жидкого полибутадиена, растворенного в уайт-спирите, наблюдаются при отверждении их в процессе горячей сушки при 190—218° в течение 5—15 мин.

Б. Шемякин

23341. Лак для отделки мебели, фанерованной шпоном из свилеватой березы. Морушкин Г. В., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 7, 27

Лак приготовляют из 60—65% мебельного лака НЦ-312, 30—35% терпено-коллоксилинового лака ТК-3 и 4—5% нитроканифольной грунтовки; последняя состоит из 95—98% 50%-ного р-ра канифоли и р-рителя АМР-1 и 2—5% 3%-ного спиртового р-ра хризофенина или другого спирторастворимого красителя. Лак имеет вязкость 7,5 сек. по воронке НИИЛК, содержит 19—20% сухого остатка, наносится способом распыления, образует гладкое покрытие без пузырей. Первое покрытие высыхает в течение 30—40 мин., последующие покрытия — в течение 45—60 мин.

Б. Шемякин

23342. Значение высокополимеров. Рейтер (What role do the high polymers play? Reiter R. W.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1956, 30, № 11, 18—21, 46, 48, 50 (англ.)

Указано важное значение поливинилацетатных эмульсий для покрытий, описаны свойства пленок во взаимосвязи с мол. структурой и мол. весом.

Б. Шемякин

23343. Изучение суспензий и паст берлинской лазури. Ефремов И. Ф., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 120—131

На примере паст берлинской лазури (I) обсуждается вопрос о природе сил взаимодействия между коллоидными частицами с учетом эффектов поляризации. Исследовали золи I, подвергавшиеся воздействию электролитов и неэлектролитов. Подтверждено, что действие первых подчиняется с небольшими отклонениями правилу валентности; при добавлении неэлектролитов (р-ров сахарозы, мочевины и формалина, а также 95,5%-ного спирта и ацетона) к 0,05%-ному золю в нем не происходило видимых изменений, даже в случае их больших кол-в (2 : 1). В случае конц. золей спирт или ацетон вызывает процесс осаждения дисперсной фазы, устойчивость диализованных золей несколько повышена сравнительно с недиализованными; поведение порошка I в воде совершенно иное.

Б. Шемякин

23344. Изготовление краски, обратимо изменяющей цвет при различных температурах. Вэй, Кэ-чэн (低溫可逆性變色漆的製造. 魏克誠), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 6, 320 (кит.)

Для получения краски, обратимо меняющей цвет с изменением т-ры, к р-ру 450 г HgJ_2, 350 г KJ добавляют р-р 335 г $AgNO_3$, осадок промывают водой и спиртом и высушивают. 3 ч. осадка смешивают с 2 ч. бесцветного лака. При < 45° цвет лака — желтый, при 50° — красновато-желтый, при 60% — оранжевый, выше 70° — красный, цвет перестает изменяться выше 140°.

М. С.

23345. Наполнители в строительных красках, стойких к вспузыриванию.— (Extender pigments in blister — resistant house painst.—), Offic. Digest, 1956, 28, № 382, 1078—1082 (англ.)

Проведено испытание строительных красок с объемной конц-ией пигментной части (I) 20, 30 и 40%. Пигментная часть состояла из рутильной TiO_2 и наполнителей (II). Во всех красках отношение рутила к связующему сохранилось постоянным; II вводился в кол-ве, необходимом для создания требуемой I. Всего было испытано 11 различных II. Краски наносились кистью на кедровые щиты с одной стороны двумя слоями. После пребывания в везерометре в течение 100 час. они помещались в камеру с т-рой 54°. Установлено, что ни один из испытанных II не ухудшил стойкости накрасок к вспузыриванию. За исключением диатомитового кальцита и грубодисперсного карбоната Ca все накраски с 40% I склонны к растрескиванию. С повышением содержания I сеткообразование и цветоустойчивость уменьшаются, растрескивание и меление увеличиваются. II на основе Ca (сульфат, силикат и карбонат) обладают хорошей цветоустойчивостью и стойкостью к растрескиванию и мелению, но склонны к образованию сетки. У грубодисперсного силиката Mg и слюды цветоустойчивость несколько хуже, но остальные свойства очень хороши.

М. Гольдберг

23346. Работы по созданию лакокрасочных материалов медицинского назначения. Горовой Б. Я., Материалы по обмену опытом и научн. достиж. в мед. пром-сти, 1957, № 2 (21), 58—70

Исследована стойкость лакокрасочных материалов (I) к моющим и дезинфицирующим составам. Большинство применяемых I достаточно стойки к действию водн. р-ра мыла, недостаточно стойки к действию водн. р-ра хлорамина и быстро разрушаются водн. р-рами карболовой к-ты. Наименее стойки I на основе глифталевых смол, модифицированных расти-

тельными маслами, и мочевиноформальдегидные I; недостаточную, но несколько большую стойкость имеют пентафталевые I. Для повышения стойкости I проведена работа по их модифицированию полимерами дивинилацетилена, получены новые пленкообразующие в-ва, на основе которых изготовлены I медицинского назначения: грунт МГ-I, эмаль ЭМСК, эмаль ЭМЗ. Б. Шемякин

23347. **Объяснение недостатков при пигментировании лаков при помощи современных физических методов исследования.** Хейнле (Die Aufklärung von Pigmentierungsstörungen in Lacken mittels moderner physikalischer Untersuchungsmethoden. Heinle K.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 6, 217—226 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются результаты систематич. исследований причин очень часто наблюдающихся недостатков при пигментировании лаков некоторыми сортами коричневой окиси железа; эти дефекты заключаются в недостаточно ровном растекании краски при ее нанесении на поверхность, хлопьеобразовании и оседании пигментов. Проведено большое число исследований для выяснения причин этих дефектов. Установлено, что агломерация пигментных частиц не вызывается плохой смачиваемостью последних или электростатич. силами. Окись железа содержит две модификации: α-Fe_2O_3 и γ-Fe_2O_3; последняя модификация является ферромагнитной и это приводит к агломерированию ее частиц. В этой связи становится понятным также влияние стальных шаров шаровой мельницы при размоле пигмента, содержащего частицы γ-Fe_2O_3. В последнем случае магнетич. силы усиливаются при перетире на лаке окиси железа. Б. Шемякин

23348. **Вспучивающиеся, замедляющие действие огня краски на белковой основе. 1. Кривые пиролиза белков и продуктов их гидролиза.** Сикадзоно, Канаяма (蛋白質系發泡性防火塗料の研究. 第1報. 蛋白質およびその加水分解物の加熱分解曲線付グルタミン酸ソーダ調味料の加熱分解曲線. 鹿園直治, 金山忠雄), 東京工業試験所報告, Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res., 1956, 51, № 7, 275—285, XXVII—XXVIII (японск.; рез. англ.)

С целью использования белков для указанного типа красок изучалась зависимость уменьшения веса различных белков, продуктов их гидролиза и аминокислот от т-ры, при скорости повышения ее на 50° в течение 5 мин. Были получены соответствующие кривые для 18 видов белков и содержащих их продуктов. Сравнение полученных данных показало, что характер кривых во всех случаях идентичный и что сначала происходит выделение влаги, а затем резкое уменьшение веса, протекающее в две стадии. Белок и продукты гидролиза его сравнивались по способности к вспучиванию от нагревания; проведена классификация на три группы. Исследование пиролиза мононатриевой соли глутаминовой к-ты показало, что распад ее протекает следующим образом: при 155° выделяется кристаллизационная вода, а при 225° имеет место внутримолекулярная дегидратация. М. Ваньян

23349. **Противообрастающее влияние токсичных красок на смежные площади, не содержащие этих красок.** Стаббингс (The antifouling influence of toxic paints over adjacent non — toxic areas. Stubbings H. G.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 5, 350—360 (англ.)

Противообрастающая краска, чаще всего содержащая соединения меди, при выщелачивании в окружающую ее воду отравляет последнюю. При достаточно высокой скорости выщелачивания смежные площади и трещины в покрытиях, не содержащих токсич. красок, становятся защищенными от обрастания при соприкосновении с р-ром токсичного материала, получающегося из противообрастающих покрытий. Это пограничное влияние может и не проявляться, вероятно, вследствие разбавления токсичного р-ра. Б. Шемякин

23350. **Современные огнезащитные покрытия.** Ризе (Moderne feuerhemmende Anstrichsysteme. Riese Wolfram A.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 41, № 5, 174—176 (нем.; рез. англ., франц.)

Активность огнезащитных покрытий зависит от состава пигментной части и связующего, а также от их объемного соотношения в пленке. В рецептуру вводятся в-ва, выделяющие при высоких т-рах инертные, несгораемые и огнетушащие газы, а также низкоплавкие минер. в-ва, создающие на покрытиях при высоких т-рах жидкий огнезащитный поверхностный слой. При нагревании покрытие должно приобретать ровное пористое строение (вспучиваться) с низкой теплопроводностью. Приведены рецептуры покрытий на масляной и смоляной (алкидные и полиамидные смолы) основах, специальных дисперсионных красок, а также мастик с низкой теплопроводностью, наносимых слоем в 5—15 *мм* на металлич. конструкции. Из пигментов и наполнителей рекомендуются: $CaCO_3$, $BaSO_4$, TiO_2, $PbCO_3$, ZnB_2O_7, асбестит и др. Из в-в, вызывающих вспучивание покрытия, пригодны: $NH_4H_2PO_4$, казеин, крахмал, полиамидные смолы, мочевина, формальдегид, аминоуксусная к-та. Пластификатором служит хлорированный парафин. Связующими в дисперсионных составах хорошо себя оправдали поливиниловые смолы, полиакрилаты и неопреновый латекс. Н. Гарденин

23351. **Фракционирование полимеризованного льняного масла с помощью мочевины и ацетона.** Мехта, Шарма (Fractionation of heat-bodied linseed oil with urea and actone. Metha T. N., Sharma S. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, 33, № 1, 38—44 (англ.)

Льняное масло полимеризовали в течение 1,5—5,0 час. при 300° (при давл. 10 *мм* рт. ст.) до вязкости 25—80 *пуаз*. Мол. вес ацетонорастворимой фракции при нагревании масла остается постоянным и кол-во мономерных глицеридов (с небольшой примесью димеров) также не меняется. В то же время мол. вес полимеров, нерастворимых в ацетоне, увеличивается по мере нагревания. Строение продуктов р-ций изучали фракционированием с помощью $CO(NH_2)_2$ полимеризованного масла, а также метиловых эфиров жирных к-т. Во фракции, выпадавшей в виде аддукта, не было обнаружено линоленовой к-ты. Следовательно, эта к-та в виде циклич. продукта превращения содержится во фракции, не образующей аддукты. Данные о мол. весе и йодном числе (ИЧ) циклич. продукта свидетельствуют о его диеновой природе. Сделано заключение, что резкое падение ИЧ в начале полимеризации происходит вследствие циклизации цепей жирных к-т. А. Верещагин

23352. **Практическое применение синтетических эмалей.** Уэсталл (Practical aspects of synthetic enamelling. Westall F.), Engr and Foundryman, 1956, 20, № 11, 41—43, 64 (англ.)

Детали стиральных машин, изготовленные из Al, покрывают синтетич. эмалью, устойчивой к действию горячих р-ров мыла. До нанесения эмали поверхность металла обезжиривается, обрабатывается в р-ре «Алохром», промывается водой и разб. к-той. Составы эмали и р-ра не приводятся. М. Серебрякова

23353. **Лаки на основе полиэфирных смол в деревообрабатывающей промышленности.** Детлинг (Möglichkeiten und Gefahren bei der Verarbeitung von Polyester. Dettling Hubert), Industrie — Lackier — Betrieb, 1957, 25, № 4, 94—97 (нем.)

Описаны полиэфирные лаки, появившиеся в пром-сти в последние годы, изготовляемые на основе синтетич. смол и состоящие из двух или трех компонентов, смешиваемых непосредственно перед лакированием. Основной компонент, наряду с ненасыщ. полиэфирами, ускорителями и парафином, содержит моностирол или другие мономерные соединения, частично испаряющиеся в процессе отверждения. Вторые компоненты содержат органич. перекиси, пластификаторы и небольшое кол-во легколетучих р-рителей. Изложены положительные свойства покрытий по дереву из этих лаков (быстрое отверждение, механич. прочность, термо- и водостойкость, возможность нанесения толстыми слоями и пр.). Указаны условия лакирования кистью, распылением и поливом (ручное и машинное). Приведены микрофотоснимки дефектов покрытий, возникающих при несоблюдении этих условий. Отмечена необходимость строгого соблюдения правил техники безопасности при лакировании, так как частицы распыленного лака при попадании в глаза вредно влияют на зрение. Н. Гарденин

23354. **Химическая обработка стальных оконных рам до их окраски.** Кеттерль (Die chemische Vorbehandlung zum Lackieren im Stahlfensterbau. Ketterl H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 5, 169—174 (нем.)

Приведены данные испытаний стойкости металлич. образцов с различной подготовкой поверхности под окраску. Н. Гарденин

23355. **Радиоактивные изотопы в химии красок.** Клауш (Radioaktive Isotope in der Chemie der Anstrichmittel. Klausch W.), Dtsch. Farben — Z., 1957, 11, № 7, 257—258 (нем.)

Путем введения радиоактивных изотопов в пластификаторы можно проследить мигрирование последних в лакокрасочных пленках или пластмассах. Подобным образом можно определять проникновение влаги в лаковые пленки. Важным вопросом для лакокрасочной пром-сти является предотвращение оседания пигментов в лаках. Применение изотопов атомов, входящих в пигмент, дает возможность определить и прекратить процесс оседания пигментных частиц. Б. Шемякин

23356. **Способы идентификации эпоксидных смол.** Радд, Зонсвелд (Procédés d'identification pour les résines «époxydes». Rudd H. W., Zonsveld J. J.), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 1, 35—37 (франц.)

Фукри (M. Foucry) разработаны два простых и быстрых способа идентификации эпоксидных смол (получаемых на основе дифенилолпропана). Первый состоит в обработке 1 *мл* р-ра смолы или экстракта, содержащего смолу, в H_2SO_4 (0,25 *г* смолы в 25 *мл* 98%-ной H_2SO_4) одним *мл* 63%-ной HNO_3. После перемешивания и 5-минутного отстаивания смесь выливают в 100 *мл* 1 н. NaOH. Красно-оранжевое окрашивание характерно для присутствия эпоксидной смолы или ее эфира. Второй способ заключается в действии на 1 *мл* р-ра смолы в H_2SO_4 5 *мл* особого реактива (отфильтрованный р-р 2,5 *г* HgO в 50 *мл* воды с 10 *мл* конц. H_2SO_4). После перемешивания и 30-минутного отстаивания происходит выпадение красно-оранжевого осадка, характерного для эпоксидной смолы и ее производных. Присутствие различных масел и других смол (фенольных, мочевиноформальдегидных, меламиноформальдегидных и др.) не влияет на результаты опытов. Аналогичные опыты для ряда других смол, масел и р-рителей дали отрицательный результат. Б. Брейтман

23357. **Растрескивание и эффект мороза у эмалей газо-печной сушки.** Поджи-Поллини (Lo screpolamento degli smalti a fuoco nei forni a gas. Poggi Pollini Amerigo), Pitture e vernici, 1957, 13, № 2, 109—114 (итал.)

В результате исследования факторов, влияющих на образование микротрещин (эффекта мороза) у покрытий из масляноалкидных эмалей (I) газо-печной сушки, установлено, что наибольшей склонностью к микрорастрескиванию обладают I, содержащие китайское древесное масло, и в меньшей степени I на дегидратированном касторовом и льняном маслах. «Стиролизация» I также понижает их способность к образованию сетки микротрещин и при содержании в них ~40% стирола эффекта мороза получить уже не удается. Эпоксидные группы не оказывают заметного влияния на способность I к микрорастрескиванию. У алкидных смол, модифицированных насыщ. жирными к-тами, совершенно отсутствует способность к микрорастрескиванию. Добавление аминосмол к I резко понижает их склонность к образованию микротрещин и при соотношении алкидная смола : мочевинная смола = 1 : 1 и алкидная смола : меламиновая смола = 2 : 1 эффекта мороза вызвать не удается. Установлено, что склонность к растрескиванию у покрытий из I тем больше, чем более ненасыщ. являются модифицирующие масла. Причиной образования микротрещин на покрытиях является действие O_3, содержащегося в газах, применяемых для высушивания; NO_2 оказывает ингибирующий эффект. В отсутствие NO_2 конц-ия в 13 ч. O_3 на 1 млн. ч. газа вызывает эффект бóльший, чем конц-ия в 140 ч. O_3 в присутствии 40 ч. NO_2 на 1 млн. ч. газа; при соотношении $O_3 : NO_2 = 0,84$ O_3 даже при конц-ии в 163 ч. на 1 млн. ч. газа никакого действия не оказывает. Ингибиторами микрорастрескивания пленок I являются также антиоксиданты (β-нафтол, дифенилгуанидин, антрахинон, гидрохинон и др.). Л. Песин

23358. **Точный метод измерения светостойкости.** Мадд (Precise measurement of fading on a time-intensity basis. Mudd J. S.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 2, 47—52 (англ.)

Существующие методы определения выцветания различных материалов, основанные на применении искусств. света (напр., ртутная и угольная дуговые лампы), приводят к результатам, не совпадающим с полученными при дневном свете. Предложен новый простой метод, дающий сравнимые результаты. Определение проводится с помощью ксеноновой лампы мощностью в 100 *вт*. Основным преимуществом метода является сохранение в течение значительного времени постоянной интенсивности света, падающего на испытуемые образцы, что дает возможность точно выразить светостойкость образца кол-вом света, необходимым для выцветания его до допустимого предела. М. Ваньян

23359. **О высыхании покрытий из канифольного лака.** Корчемкин Ф. И., Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 3, 13—14

Покрытия из канифольного лака, в состав которого входят кубовые остатки от ректификации флотационных масел на канифольно-экстракционных з-дах, высыхают значительно быстрее, если в лак добавлен Mn в виде резината. Высыхание покрытий из такого лака связано не только с улетучиванием р-рителей, но и с окислением в-в, образующих эти покрытия. Н. Гарденин

23360. **Количественный метод определения Pb в красках, при содержании его в пределах 1%.** Уэстгейт, Шертс, Адамс («Determination of lead in paints at the one per cent level». Westgate M. W., Shurts R. B., Adams E. F.), Circ. Nat. Paint, Varnich and Lacquer Assoc. Scient. Sec., 1956, № 773, pp. 8—17 (англ.)

Приведены результаты определения содержания Pb в сухих пленках различных эмалей, приготовленных с введением 0,0—6,0% Pb, путем добавки в краску соответствующего кол-ва $PbCrO_4$. Определение Pb производилось по обычному и несколько модифицированному авторами хроматному методу. Сравнение процента содержания Pb, определенного в пленке аналитич. путем, с кол-вом Pb, введенного в краску, показало, что хроматный метод дает более совпадающие результаты, чем колориметрический. Эксперим. проверка показала, что этот метод может быть успешно применен также при определении Pb, содержащегося в красках в виде примеси. М. Ваньян

23361. **Пигментирование лаков, изготовленных на основе полиэфирных смол.** Хейнле (Die Pigmentierung von Lackpolyesterharzen. Heinle K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 3, 149—152 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Пигментирование лаков (I), изготовленных на основе ненасыщ. полиэфирных смол, используемых главным образом в деревообрабатывающей пром-сти, позволяет расширить область их применения. При вводе пигментов в I в отдельных случаях наблюдается ухудшение способности полученного покрытия шлифоваться и полироваться. Установлено, что изменение этих свойств в основном зависит от влияния пигментов на характер процесса отверждения и конечную твердость пленки. Предварительное лабор. изучение процесса отверждения пленки желаемой композиции позволяет заранее определить применимость выбранного для этой цели пигмента и его оптимальное кол-во. Результаты исследований приведены в форме графиков и таблицы. Н. Гарденин

23362. **Прибор для определения состояния лакокрасочного покрытия.** Мур, Дженнесс (An instrument for determining the condition of a surface coating. Moore Howard R., Jenness James R., Jr), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 1, 16, 18 (англ.)

Предложен прибор, дающий возможность определять состояние красочной, лаковой или другой пленки с момента нанесения до полного высыхания или отверждения. Метод основан на определении трения качения, которое возникает при движении стального шарика по наклонной окрашенной или лакированной поверхности. Отношение между коэф. трения качения и радиусом применяемого стального шарика служит характеристикой состояния поверхности. Приведено схематич. описание прибора и метода определения. М. Ваньян

23363. **Пожелтение красочных покрытий.** Вуатюрье (Le jaunissement des peintures. Voituriez Maurice), Bâtir, 1957, № 64, 15—18 (франц.)

На пожелтение пленок красок оказывают влияние два основные фактора — свет и влажность. Экспериментально установлено, что пожелтение масляных красок усиливается в большей степени под влиянием света красной части спектра, чем света синей области спектра. Пожелтению покрытий способствуют аммиак и H_2S, находящиеся в промышленной атмосфере. Нитроцеллюлозные лаки желтеют вследствие разложения нитроцеллюлозы или пластификатора; УФ-свет ускоряет это разложение. УФ-свет ускоряет также пожелтение канифольных лаков; модифицирование канифоли малеиновым ангидридом уменьшает пожелтение вследствие блокирования реакционноспособных двойных связей канифоли. Р-рители на пожелтение не оказывают влияния. Пигменты непосредственно не влияют, но могут катализировать пожелтение покрытий, напр., пигменты основного характера, содержащие OH-группы. Пигментированные покрытия в большинстве случаев желтеют в меньшей степени, чем непигментированные — присутствие пигментов более или менее задерживает лучи света и делает покрытия менее чувствительными к пожелтению. Б. Шемякин

23364. **О целесообразности применения ускоренных методов испытаний покровных материалов для крыш и лакокрасочных материалов.** Плетке (Zweckmäßigkeit der Schnellbewitterungsprüfung von Dachbelägen sowie Anstrichmitteln. Pletke Karl), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 2, 54—55 (нем.)

В связи с большим разнообразием природных условий в США разработаны для различных климатов 3 цикла испытаний. Цикл. A: холод 1,75 часа, вода 1 час, свет 1,5 часа, вода 2 часа, свет 16,5 часа. Цикл B: вода 0,25 часа, холод 1,75 часа, свет — вода 4 часа, вода 0,5 часа, свет 17 час. Цикл C: свет — вода 22 часа, холод 1,75 часа. Цикл A применяется для условий относительного сухого климата, цикл B — для влажного климата, цикл C — для жаркого и влажного климата. Целесообразно сопоставлять результаты, полученные при ускоренном и длительном испытании в реальных условиях. М. Марьясин

23365. **Об образовании пузырьков в покрытиях по металлу.** Хауг, Ваплер, Хаман (Über die Blasenbildung in Metallanstrichen. Haug R., Wapler D., Hamann K.), Dtsch. Farben-Z., 1957, 11, № 5, 170—174 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что образование пузырьков под покрытием обусловливается наличием на поверхности окрашиваемого металла незначительных кол-в водорастворимых солей, которые могут оставаться после подготовки поверхности под окраску. Описана применявшаяся методика испытаний, исследованы факторы, стимулирующие образование пузырьков: хим. состав и кол-во солей и органич. в-в (мочевина, сахар, стеарат Na), оставшихся на металлич. поверхности перед окраской, методы обработки поверхности перед окраской (обезжиривание, различные методы фосфатирования), степень проницаемости покрытия для паров воды, состав пигментной части, соотношение объемов пигментов и связующего в пленке. Н. Гарденин

23366. **Свойства австралийских сортов древесины воспринимать и сохранять краску.** Ришбит, Басселл (The paint-holding properties of Australian woods. Rischbieth J. R., Bussell K. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 4, 306—320 (англ.)

Приведена программа и результаты проведенных (в течение 4 лет) сравнительных испытаний, имеющих важное значение для лакокрасочников при оценке качества красок и представляющих практич. интерес для строителей. Б. Шемякин

23367. **Почернение белых красок для наружной окраски зданий под действием H_2S.**— (Blackening effect of hydrogen sulphide on exterior white house paints.—), Offic Digest, 1956, 28, № 382, 1089—1100 (англ.)

Белые краски с объемной конц-ией пигмента в пределах 25—40% были накрашены двумя слоями на щиты из желтой сосны и испытывались в камере на действие H_2S во влажном воздухе, причем влажность варьировалась. Конц-ии H_2S соответствовали условиям атмосферы промышленных районов. Установлено, что чернеют только те накраски, которые содержат металлич. Pb, и тем в большей степени, чем больше содержание Pb независимо от типа краски. Почернение даже во влажной атмосфере не происходит, если накраска не смочена водой. Почернение от действия H_2S усиливается с увеличением конц-ии H_2S. Пока накраска еще глянцевая и не подверглась разрушению от атмосферных воздействий, она чернеет

мало. Краски с высоким содержанием пигмента темнеют поэтому быстрее. Обычное кол-во нафтената Pb, содержащееся в дымостойкой краске (без Pb-пигмента), не вызывает заметного почернения. Испытывавшаяся алкидная краска оказалась более склонной к потемнению, чем масляные. М. Гольдберг

23368. **Действие растворителей на пленки высыхающих масел. Часть I.** Столоу (The action of solvents on drying-oil films: Part 1. Stolow N.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1957, 40, № 5, 377—402 (англ.)

Исследовали воздействие органич. р-рителей и их смесей на пленки высыхающих масел типа льняного масла для более подробного изучения способов и техники реставрации (осветления и очистки) старых картин. Установлено, что экстрагируемость пленок зависит от продолжительности обработки р-рителем, возраста пленки и, отчасти, от типа р-рителя. Процесс удаления низкомолекулярных компонентов пленки протекает медленно до полного завершения, но он ускоряется в процессе набухания пленки. Приведены характерные кривые набухания пигментированных и непигментированных пленок, показывающие течение процессов набухания и экстрагирования. Выведены эмпирич. ур-ния соотношения равновесия между степенью набухания и плотностью экстрагированной пленки. Б. Шемякин

23369. **Программная автоматика в лакоQварении.** Маргулис В. Г., Кудрявцев В. В. В сб.: Работы М-ва электротехн. пром-сти СССР по механиз. и автоматиз. нар. х-ва 2. М., 1956, 72—75

Описана принципиальная схема установки для автоматич. регулирования т-ры и времени нагрева для лаковарочных котлов. М. С.

23370. **Глянцевые краски и лакировочная олифа.** Орлова Е. И., Гаврилова М. А., Полигр. произ-во, 1957, № 3, 25—26

Для получения блестящих оттисков на мелованной бумаге снижают проницаемость красок в бумагу, выбирая в качестве связующего алкидную смолу, модифицированную льняным и касторовым маслами, с добавлением этерифицированного пентаэритром продукта модификации канифоли малеиновым ангидридом, что повышает вязкость краски. Для уменьшения проницаемости в связующее вводят, кроме того, стеарат Al. Различие глянца, получающегося у красок разных цветов, зависит от смачиваемости пигментов связующим и от диспергирования пигмента при растирании. Различие глянца при одинаковой дисперсности пигментов зависит от их конц-ии в краске. Кол-во пигмента в глянцевых красках не должно превышать 23%. Для разбавления красок хорошо вводить керосиновую фракцию. Блестящую поверхность оттиска можно получить также нанесением на него лакировочной олифы того же состава, что связующее для глянцевых красок. М. Гольдберг

23371. **Красители для чернил шариковой ручки.** Андерсон (Dyes for ball point pen inks. Anderson Norman L.), Amer. Ink Maker, 1957, 35, № 2, 38—39, 63, 65 (англ.)

Большинство чернил для шариковых ручек выпускается на основе спирторастворимых красителей, с вязкостью 8 000—15 000 *спуаз* (при 25°), которая в общем регулируется кол-вом и природой красителя, хотя иногда и добавляют смолистые материалы; вязкость чернил с изменением т-ры должна изменяться очень незначительно. В качестве связующих рекомендуется применять многоатомные спирты, гликоли и высококипящие пластификаторы. Б. Шемякин

23372 К. **Синтетические лаковые смолы.** Лазарев А. И., Сорокин М. Ф. Перев. с русск. (Żywice syntetyczne. Łazariew A. I., Sorokin M. F., Tłum. z. ros. Warszawa, Panstw. Wydawn Techn., 1957, 348 s., il., 58 zł) (польск.)

23373 С. **Составы для ухода за полами** (Bohnermittel. Fußbodenpflegemittel). Стандарт ГДР, TGL, № 2831, 1956 (нем.)

23374 П. **Процесс изготовления копала, пригодного для промышленного применения.** Лакруа, Вюанья (Procédé de fabrication d'un copal convenant à des usages industriels. Lacroix Louis, Vuagnat Gino). Франц. пат. 1108333, 11.01.56

Для превращения природных копалов в состояние, пригодное для произ-ва лаков и красок, копал измельчают, обрабатывают его в жидкой среде к-той (серной, соляной, уксусной, фосфорной, щавелевой или муравьиной), основанием (NaOH, KOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, NH_3 или триэтиламином), минер. или органич. солью (Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaCl, CH_3COONa, CH_3COOK, $(CH_3COO)_2Pb$, соли Sn и т. д.), растворяют после сушки в р-рителе или смеси р-рителей (напр., 80% бензола и 20% изобутанола) при т-ре ~ 100°, близкой к т-ре кипения р-рителя, вводят в этот р-р муравьиную к-ту или буру, облегчающие окисление, и затем в течение 5—14 час. в-во, выделяющее кислород, напр. H_2O_2 (кол-во O_2 должно соответствовать ~ 10% веса сырого копала). Затем вводят в р-р восстановитель (H_2 или альдегид, напр. CH_2O), обрабатывают продукт восстановления минер. или низшей алифатич. к-той или солью, затем промывают продукт водой, фильтруют и удаляют р-ритель дистилляцией. На 100 *кг* сырого копала берут 300 *кг* р-рителя. Б. Брейтман

23375 П. **Модифицированная высыхающим маслом триаминотриазинформальдегидная смола.** Бейкон, Харт (Drying oil substituted triamino triazine-formaldehyde resin. Bacon Jack C., Hart William F.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519138, 6.12.55

Процесс конденсации альдегида (напр., формальдегида) с продуктом взаимодействия хлортриазина и амина высыхающего, напр. соевого масла. В применяемом хлортриазине имеются только хлор-, амино- и алкиламино-замещающие группы (напр. хлордиаминтриазин). Продукт конденсации содержит один молярный эквивалент амина на каждый хлор-атом триазина. Альдегид берут в кол-ве от ~ 1 до ~ 6 молей на 1 моль триазина; в частности, если применяется 2-хлор-4,6-диамино-1,3,5-триазин, то формальдегид берут в кол-ве от ~ 1,5 до 4 молей на 1 моль триазина. М. Гольдберг

23376 П. **Клеи, замазки, шпаклевки, лаки и др. из полимеризующихся веществ или их смесей, применяемые по меди, цинку или их сплавам.** Бедер, Швейцер (Klebstoffe, Kitte, Spachtelmassen, Lacke u. dgl. aus polymerisierenden Stoffen oder solche enthaltenden Gemischen für die Anwendung auf Kupfer, Zink oder ihren Legierungen. Bäder Erich, Schweitzer Otto) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 953454, 29.11.56

Для повышения адгезии (к меди, цинку и их сплавам) клеев, замазок, шпаклевок, лаков и др., изготовляемых из составов, содержащих полимеризующиеся в-ва, предлагается вводить в эти составы ацетилацетон, бензоилацетон или оксихинолины. Под полимеризующимися в-вами подразумеваются соединения, образующие после полимеризации полиэтилены, полистиролы, полиуретаны и др. Пример составов для двухкомпонентного клея: Компонент А. В 100 объемн. ч. смеси, состоящей (в %) из 77 стирола, 9 гликоль-

маленнового полиэфира 8 акриловой к-ты, 4 диэтанол-*n*-толуидина и 2 ацетилацетона, растворяют 84 вес. ч. полистирола. К полученному р-ру добавляют 0,01 вес.% гидрохинона (стабилизатор). Компонент Б. В 1000 объемн. ч. смеси, состоящей из 89% стирола, 9% гликольмалеинового полиэфира и 2% ацетилацетона, растворяют 5 вес. ч. перекиси бензоила и 84 вес. ч. полистирола. К полученному р-ру добавляют 0,2 вес.% гидрохинона. Поверхность одной склеиваемой детали намазывают составом А, а другой — составом Б. Намазанные детали складывают друг с другом при умеренном нажиме. Схватывание идет при комнатной т-ре, и уже через полчаса достигается практически нужная прочность. Н. Гарденин

23377 П. **Грунты для лаковых покрытий на базе полимеризационных смол. Гизин, Тримборн** (Grundiermittel für Lacküberzüge auf Basis von Polymerisationsharzen. Gysin Werner, Trimborn Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. ФРГ 953897, 6.12.56

Патентуются составы грунтов, обладающих высокой адгезией и состоящих из р-ров или дисперсий отверждаемых синтетич. смоляных продуктов (напр., смол, полученных на базе мочевины, меламина, фенола и формальдегида) и твердых высокомолекулярных полимеров (напр., поливинилхлорида с коэф. полимеризации 60—80 и более), вводимых в грунт предпочтительно в виде тонкоизмельченных порошков. В состав грунта могут входить также пигменты и наполнители. Связующее для последующих слоев покрытия должно быть изготовлено на основе синтетич. смол, идентичных или совместимых с порошкообразным полимером в грунте. Пример. Состав, содержащий (в вес. ч.) 30 порошкообразного поливинилхлорида (с коэф. полимеризации 60—80), 30 талька, 50 мочевиноформальдегидной смолы, пластифицированной алкидной смолой из адипиновой к-ты и триметилолпропана (50%-ный р-р пластифицированной смолы в бутаноле), и 40 тетрагидронафталина, подвергают тонкому перетиру (напр. в шаровой мельнице). Этот состав после разведения смесью из тетрагидронафталина и моноэтилового эфира этиленгликоля (в соотношении 8 : 2) до консистенции, допускающей окраску распылением, наносят тонким слоем на лакируемую поверхность (напр., жесть) и нагревают 3—5 мин. при 150—160°. Поверх грунта наносят несколько тонких слоев покрытия, состоящего из пасты (в форме органозоля), того же поливинилхлорида и тетрагидронафталина. Каждый слой сушат при 150—160°. Продолжительность сушки нижних слоев по 5 мин., верхнего — 15 мин. Получаемое стойкое эластичное и механически прочное покрытие обладает высокой адгезией. Н. Гарденин

23378 П. **Связующее для фосфоресцирующих слоев** (Method of applying a film of organic material to phosphor layer and composition therefor) [Philco Corp.]. Англ. пат. 732565, 29.06.55

Связующее для фосфоресцирующих экранов катодных трубок состоит из небольшого кол-ва нитроцеллюлозы, нерастворимого в воде пластификатора (сложного эфира), октилацетата и р-рителя — смеси пропилового и (или) бутилового спирта и большого кол-ва пропил- и (или) бутилацетата. Лучшими р-рителями служат пропильные производные. Напр., композиция содержит (в %): 3,5—5 нитроцеллюлозы, 1,5—3 пластификатора, 5—25 октилацетата, 5—25 спирта и 50—80 летучего сложного эфира. Ю. Васильев

23379 П. **Морозостойкий лак. Хакен** (Kältebeständiger Lack. Haken Heinrich) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 947819, 23.08.56

Патентуется рецептура морозостойких лаков, не теряющих эластичности при т-рах —50° и ниже и применяемых для целей импрегнирования, антикоррозионной защиты и электроизоляции. В основу состава лака входят тунговое масло и смолы, способные вступать с ним в химич. р-цию. Пример. 30 ч. тунгового масла и 15 ч. алкилфенолоформальдегидной смолы нагревают и полученную основу разводят р-рителем (напр., сольвент-нафтой). В лак добавляется один из известных сиккативов, содержащий 0,5% Pb, 0,02% Mn и 0,02% Co в пересчете на вес тунгового масла. В состав морозостойкого лака в зависимости от его назначения могут вводиться, в дополнение к тунговому, другие масла (напр., льняное) или готовый лак иного состава. Н. Гарденин

23380 П. **Красочные материалы и метод их производства. Робинсон, Ханкок** (Paint materials and methods of making the same. Robinson Cecil, Hancock Henry E.) [Tri Foods Co]. Пат. США 2739072, 20.03.56

Патентуется связующее, состоящее из ферментированной молочной сыворотки (I) и ненасыщ. растительного высыхающего масла. Ферментацию I проводят при нагревании (до ~ 27—38°) и относительной влажности воздуха > 60% до достижения содержания молочной к-ты в I, примерно, 1—2%, с последующим перемешиванием сыворотки с льняным или тунговым маслом до образования однородной эмульсии. Краска может содержать 5,44 *кг* жидкой сыворотки (с 1—2% молочной к-ты), 4,08 *кг* льняного масла и 6,35 *кг* пигмента; последний может состоять из 2,27 *кг* TiO_2 и 4,08 *кг* наполнителя — тяжелого шпата, или состоять полностью из пасты свинцовых белил. Б. Шемякин

23381 П. **Получение эмульсионной краски на основе синтетических полимеров. Кувасима, Идзуми, Оно** (合成重合體エマルジョン塗料の製造方法. 桑島銕太郎, 泉美佐夫, 小野民重) [東亜ペイント株式會社, Тоа пэйнто кабусики кайся]. Японск. пат. 4790, 3.08.54

Тщательно перемешивают (в ч.) 15 титановых белил, 14 литопона, 1 Cd-желтого, 10 каолина, 15 эмульсии (5%-ной) парафина и 5 водн. р-ра (2%-ного) Na-альгината. К полученной смеси добавляют 30 сополимера бутадиена со стиролом (70 стирола и 30 бутадиена, 180 воды, 0,2 Na-соли сернокислого эфира высшего спирта) и 10 р-ра казеина в NH_4OH [1,5 казеина, 0,5 (28%-ного) NH_4OH, 0,5 Cl_5C_6ONa и 8 воды]. В. Мискинянц

23382 П. **Способ получения водной эмульсии полимеризованных масс, экстрагированных из пробки, и продукты, полученные этим способом. Озак-де-ла-Мартини** (Procédé de mise en émulsion dans l'eau d'une matiére plastique tirée du liége et produits obtenus par ce procédé. D'Auzac de la Martinie Jean) [Suber]. Франц. пат. 1055875, 23.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7095 (нем.)]

С помощью минер. или органич. оснований производится частичная или полная нейтр-ция масс, образующихся при частичной полимеризации жирных к-т пробки. Нейтрализованные массы, которые растворимы в воде, имеют т. пл. ~40°. При нанесении кистью эмульсии образуют антикоррозионные покрытия. При прибавлении пигментов или других красителей получаются водостойкие краски. М. Альбам

23383 П. **Способ получения ZnS, обладающего пигментными свойствами. Грасман** (Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid mit Pigmenteigenschaften. Grassmann Wolfgang) [Sachtleben A.-G. für Bergbau und chemische Industrie]. Пат. ФРГ 938977, 9.02.56

Более дешевый и простой (без прокаливания и применения повышенного давления) по сравнению с

обычным, способ получения ZnS, обладающего пигментными свойствами, с более высокой укрывистостью и лучшей красящей способностью (интенсивностью), состоит в длительном осаждении пигмента из возможно более конц. р-ра $ZnSO_4$ пропусканием тока H_2S. Предпочтительным является осаждение пигмента из р-ра при конц-ии $Zn \geqslant 80—100$ *г/л*, при обычной или слегка повышенной (20—30°) т-ре; осаждение следует продолжать до содержания в р-ре Zn в кол-ве $\leqslant 3—4\%$, так как $\sim 97\%$-ное осаждение Zn необходимо для получения пигмента с хорошей интенсивностью ($\geqslant 200$). Осадок промывают 5—40%-ной, преимущественно 10—16%-ной H_2SO_4 при 60—100° или продолжительно отстаивают в сернокислотном р-ре, промывают водой, высушивают и размалывают; выход пигмента ZnS 97—98%. Можно получать ZnS с интенсивностью 340, с выходом 96,3% из р-ра $ZnSO_4$ с содержанием Zn 80 *г/л* при пропускании H_2S в течение 48 час. Б. Шемякин

23384 П. Силикатные пигменты. Берторелли (Silicate pigments. Bertorelli Orlando Leonard) [J. M. Huber Corp.]. Пат. США 2739073, 20.03.56

Патентуется метод произ-ва новых улучшенных белых силикатных пигментов с диаметром частиц в основном $< 1\ \mu$ (большей частью $< 0,5\ \mu$), применяемых для покрытий по бумаге, в типографских и обычных красках, для окраски пластмасс и подобных материалов. Пигмент представляет собой осажденный белый порошкообразный состав (уд. в. 2,10—2,26), состоящий из Na_2O (I), Al_2O_3 (II) и SiO_2 (III), при мол. соотношении III : I $\sim$4 : 1 и I : II от 0,8 до 1,2 : 1. Соотношение III : I может изменяться до 1 и 3,5 : 1. Пигмент получают из разб. щел. р-ра силиката при растворении метасиликата натрия ($Na_2O \cdot SiO_2$) в воде и разбавлении р-ра р-ром $Al_2(SO_4)_3$. Реакционный котел загружают водой, включают мешалку и тонкой струей р-р силиката вливают непосредственно в воду, находящуюся в вихревом движении при вращении пропеллерной мешалки со скоростью 900 об/мин.; в то же самое время, также тонкой струей вводят р-р $Al_2(SO_4)_3$. Оба р-ра добавляют в течение $\sim$ 15 мин., при этом скорость притока регулируется таким образом, чтобы значение pH массы оставалось в пределах 8—12; после введения всех составных частей, pH понижается до 9,5. Процесс проводят при т-ре 26—32° и дополнительном размешивании в течение 15 мин. Осадок тщательно промывают, отфильтровывают и высушивают при 110°; получается рыхлый, легко раздробляемый порошок, $\sim$ 97% которого имеют в этом случае размер частиц $< 0,1\ \mu$ в диаметре. По этому примеру пигмент содержит (в %): 51,1 SiO_2, 24,81 Al_2O_3, 13,03 Na_2O, 0,94 SO_3 и 10,2 воды, теряемой при прокаливании. Б. Шемякин

23385 П. Процесс изготовления ультрамарина. Кьюминс (Process for making ultramarine pigment. Kumins Charles A.) [Interchemical Corp.]. Пат. США 2738288, 13.03.56

Метод получения синего ультрамарина состоит из следующих операций: прокалка глины при 550—950° (в частности, при 800°) в течение 1—3 час.; обработка кальцинированного продукта каустич. содой, взятой в кол-ве, превышающем требуемое для превращения всей Al_2O_3, содержащейся в глине, в алюминат Na; промывка; приготовление однородной смеси промытого продукта, серы и соли, образованной щел. металлом и кислым соединением (компоненты смеси берут в соотношениях, требуемых для получения синего ультрамарина, кислое соединение для соли выбирают из группы, состоящей из ароматич. соединений, содержащих карбоксильную группу, ароматич. соединений, содержащих фенольную гидроксильную группу, ароматич. соединений, содержащих сульфокислотную группу, и ароматич. соединений, содержащих сульфамидную группу, в которой один кислотный H присоединен к азоту амида; нагрев в восстановительной среде не менее чем 1,5 часа при т-ре порядка 600—900° (в частности, при 750—900°) в течение 1—3 часа; понижение т-ры до 500—800° и поддержание этой т-ры в окислительной атмосфере в присутствии окислов серы в течение $\geqslant$ 1 часа; охлаждение; промывка продукта. В качестве соли щел. металла и кислого соединения может служить бензоат Na. В этом случае нагрев в восстановительной среде проводят при т-ре до 850° 1 час, в частности при т-ре 800° в течение от 20 мин. до 3 час., понижая затем т-ру до 500—600° и поддерживая ее в окислительной атмосфере $\sim$ 3 часа. В смесь с бензоатом Na можно добавлять тонкоизмельченный SiO_2 в кол-ве до 30% от веса кальцинированной глины, проводя нагрев в восстановительной среде при т-ре до 850° от 30 мин. до 3 час. (в частности, с 25% SO_2 — при 800°, 3 часа), понижая затем т-ру до 500° и поддерживая ее в окислительной атмосфере в присутствии окислов S 1—3 часа. Пример. 2260 *г* каолина прокаливают при 775° в течение 3 час. и по охлаждении загружают в 16 700 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, содержащего 600 *г* инфузорной земли. Сосуд нагревают до т-ры кипения (выше 104°) и выдерживают при этой т-ре 16 час., после чего продукт с помощью декантации отмывают от избытка щелочи и сушат. 550 *г* сухого продукта смешивают в барабане с 320 *г* Na-соли *п*-(*п*-диметиламинофенил-*азо*)-бензойной к-ты, 2050 *г* порошкообразной S и 15 *г* резината Na, загружают в муфельную печь с т-рой 500°, повышая т-ру без доступа воздуха за 1 час до 850°, затем снижают т-ру до 800° и поддерживают ее на этом уровне 1 час, вводя SO_2. После охлаждения в воде от продукта отмывают декантацией водорастворимые соли, продукт измельчают в шаровой мельнице, промывают и сушат. М. Гольдберг

23386 П. Усовершенствование огнестойких вспучивающихся покрытий. Стилберт, Каммингс, Талли (Perfectionnements relatifs à des compositions de revêtement intumescentes. Stilbert Elmer K. Jr, Cummings Ira James, Talley James P.) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1108119, 9.01.56

Покрытие горючих, целлюлозных строительных материалов (напр., волокнистого картона), замедляющее воспламенение, гибкое, стойкое к мытью и истиранию получают из водн. дисперсии, содержащей смесь 70—85% твердого непленкообразующего материала (I) и 30—15% пленкообразующего полимера (латекса). I содержит вспенивающиеся в-ва (II) — первичный и вторичный фосфат аммония, фосфорную к-ту, сульфат и сульфамат аммония, бромистый аммоний, Na-соль вольфрамовой к-ты, Na-борат, многофункциональные соединения (10—70% от веса II) — гексит, пентит, моно- и дитетрит, моно- или дипентаэритрит, смесь крахмала с пентаэритритом (кол-во крахмала < 15% от веса II), аминосоединения (0—55% от веса II) — мочевину, диметилмочевину, гуанидин, дициандиамид. Латекс содержит $\sim$ 50% твердого в-ва, представляющего собой сополимер винилиденхлорида и винилхлорида, винилиденхлорида и акрилонитрила, стирола и бутадиена. Композицию составляют, перемешивая инертные ингредиенты (пигменты, красители, фунгициды, вспенивающие агенты) с водой, затем вводят набухающие в-ва и, наконец, латекс. Содержание твердого в-ва в стойкой композиции $\approx 50\%$, т-ра сушки покрытия 50—200°. Пример (в вес. ч.): моноаммоний фосфат 56, дициандиамид 10, крахмал 15,9, пентаэритрит 5,3 TiO_2 12, альгинат Na 0,6, вода 75, латекс (сополимер 75% винилхлорида

с 25% винилиденхлорида, пластифицированный 10% моноэтилдифенилфосфата) 21. Повышение содержания латекса увеличивает число циклов истирания и уменьшает степень набухания. Б. Брейтман

23387 П. **Краска, содержащая металл. Стец, Роджерс** (Metallic paint. Stetz Robert J., Rogers Edmund) [The Engine Parts Manufacturing Co.]. Пат. США 2731436, 17.01.56

Бронзировочная краска содержит тонкоизмельченный (до 200—400 меш) металлич. пигмент (напр., Cu-Zn-сплав), полиалкилакрилатную смолу (напр., полиметилметакрилат) с р-рителем для нее и смесь дифтордихлорметана с трифторхлорметаном в кол-ве, приблизительно равном по объему остальным ингредиентам. Конц-ия смолы в р-ре 8—50%, в частности, для полиметилметакрилата 20—30%. На 227—681 ч. пигмента расходуется 3,8 *л* р-ра смолы и 3,8 *л* смеси дифтордихлорметана с трифторхлорметаном (1 : 1). Р-рителем для смолы служат ксилол или другие низкокипящие моноциклич. ароматич. углеводороды (напр., бензол или толуол) и, если нужно, добавки метилового или этилового спирта; фторхлорметаны служат в качестве разбрызгивающих в-в (пропеллентов) и стабилизаторов краски, предотвращающих гелеобразование. М. Гольдберг

23388 П. **Состав для покрытия, стойкий к износу и мелению. Уэршинг** (Coating material resistant to deterioration and chalking. Wirshing Ralph J.) [General Motors Gorp.]. Пат. США 2731354, 17.01.56

Состав (I) для защитных и декоративных покрытий, используемый как наружное блестящее покрытие на автомобилях и тому подобных изделиях, подвергающихся во время эксплуатации действию влаги и солнечного света, содержит органич. связующее (напр., из натуральных и синтетич. смол, синтетич. смол, модифицированных маслами, высыхающих масел и смесей этих продуктов) пигмент (напр., TiO_2, ZnO и их смеси), 0,25—10 вес.% окислителя, задерживающего коррозию и меление, органич. р-ритель, необходимый для нанесения I в текучем состоянии на поверхность. Окислителем служат бихроматы или перманганаты щел. металлов. Иногда в I вводят небольшие добавки цветных пигментов, напр. ламповую сажу, соединения Fe и др. Пример получения I (в вес.%): тунговое масло 9, льняное масло 27, глифталевая смола 36, мочевиноформальдегидная смола 1, TiO_2 25,5, фталоцианиновый синий 0,5, $KMnO_4$ 1. М. Гольдберг

23389 П. **Ускорители высыхания покрытий. Эрбе** (Trocknungsbeschleuniger für Anstrichstoffe. Erbe Friedrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 947727, 23.08.56

Патентуется применение шиффовых оснований из α-пиридинальдегида и первичных аминов с двумя и более аминогруппами [напр., ди-(α-пиридинал)-гидразин или ди-(α-пиридинал)-этилендиамин] как ускорителей сушки лакокрасочных составов, высыхающих при действии кислорода воздуха (напр., содержащих высыхающие, полувысыхающие масла, дегидратированное касторовое масло и др.). Эти ускорители можно добавлять в лакокрасочные составы совместно с обычными сиккативами, и они особенно активны в комбинации с сиккативами, содержащими Fe и Mn. В отдельных случаях, когда состав для покрытия уже содержит Ca или Zn, или Pb, или другие металлы, добавка обычных сиккативов может быть уменьшена или не производиться вовсе. Приведены в форме таблиц эксперим. данные скорости высыхания пленки обычной льняной олифы, содержащей в сиккативе Fe, с добавкой или без патентуемых ускорителей. Напр., время высыхания пленки, содержащей 0,14% Fe, 16—20 час., то же с добавкой 1% ди-(α-пиридинал)-этилендиамина 8,25 ч. и с добавкой 1% ди-(α-пиридинал)-гидразина — 6 час. Н. Гарденин

23390 П. **Поливинилацетатный цементирующий состав. Робинсон** (Polyvinyl acetate cement compositions. Robinson William D.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733995, 7.02.56

Безводный состав для покрытия содержит 1 ч. (или $> 5\%$) вододиспергируемого поливинилацетата, 1—10 ч. (или $\geqslant 65\%$) гидравлич. (портландского) цемента, гашеной извести, кремнистого песчаника и пигмента. Состав хорошо сохраняется в сухом состоянии и при смешивании с водой пригоден для защитных и декоративных покрытий каменных и особенно бетонированных поверхностей. Покрытие хорошо сохнет, имеет хорошие пластичность и адгезию, очень стойко против пенетрации воды или ее паров. Поливинилацетат применяется в виде тонкодисперсного сухого порошка, содержащего достаточное кол-во в-ва, способствующего его диспергированию и стабильности при смешивании с водой. Пример (в ч.): 80 портландского цемента, 15 гашеной извести, 5 TiO_2, 19,95 сухого порошка поливинилацетата и 100 воды; общее содержание твердых в-в 54,3%. В качестве пигмента можно применять литопон, сернистый цинк и т. д. Б. Шемякин

23391 П. **Цветная политура и способ ее получения. Нак, Уолди** (Stain and method of its preparation. Nack Herman R., Waldie William A.) [Chadeloid Corp.]. Пат. США 24130, 13.03.56

В качестве цветной политуры (II) патентуется состав, получаемый из продукта р-ции Na-карбоксиметилцеллюлозы (I) и солей $Fe_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ или $CrCl_3$, диспергированного в тетрагидрофурфуриловом спирте (II), содержащем не свыше 1% NaOH. Состав получают взаимодействием р-ра 2 вес. ч. I в 100 ч. воды с 40 ч. насыщ. водн. р-ра $Fe_2(SO_4)_3$ (или другой упомянутой соли). Образующийся смолистый осадок промывают, высушивают и диспергируют его в II, содержащем 0,5% NaOH. Пример. Р-р 2 вес. ч. низковязкой I в 100 вес. ч. воды (при 20°) медленно прибавляют, при постоянном размешивании к 40 вес. насыщ. р-ра $Fe_2(SO_4)_3$, темно-коричневый осадок промывают водой, сушат и растворяют при размешивании и 20° в 100 вес. ч. II, содержащего $\sim 0,5$ вес.% NaOH; конц. р-р полученной II, применяемой для окраски дерева, можно разбавлять CH_3OH, толуолом или ксилолом; сульфат Fe можно заменять другими солями, напр., хлоридами Fe. Ю. Вендельштейн

23392 П. **Способ получения на поверхностях гомогенных слоев, содержащих свинец. Хельмхольц** (Verfahren zur Herstellung von Homogenen, Bleimetall enthaltenden Schichten auf Oberflächen. Helmholtz Kurt) [Margarete Kitti Helmholtz, geb. Rahmig, Waltraut Helga Elisabeth Helmholtz]. Пат. ФРГ 940669, 22.03.56

Патентуется способ получения на поверхностях гомог. слоев, содержащих Pb, отличающийся тем, что высохшая краска, состоящая из ≈ 4 ч. Pb-порошка и 1 ч. смеси хлоркаучука, хлорированного дифенила и органич. р-рителя, шлифуется и полируется. Е. Зарецкий

23393 П. **Материал против обледенения. Фейн, Хьюитт, Розенблатт** (De-icing material. Fain Jacob M., Hewitt Norman L., Rosenblatt William) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2731353, 17.01.56

Состав против обледенения (I) содержит (в вес. ч.): LiCl 5,0—45,0; р-ритель для LiCl (напр., воду) 55,0—95,0; загуститель водн. р-ров, совместимый с LiCl (из группы карбоксиметилцеллюлозы, поливинилового спирта, метилцеллюлозы) 0,1—2,0. В I можно также

вводить совместимые с р-ром LiCl ингибитор коррозии (напр., K_2CrO_4) 0,2—3,0 и смачивающее в-во (напр., изооктилфениловый эфир полиэтиленгликоля) 0,1—1,0. При нанесении I на обледеневшую поверхность он оказывает действие как в тонком, так и в толстом слое, удаляя лед в температурных пределах от 0 до —26°; после удаления льда I предотвращает повторное его образование в течение 0,5—10 часа. Т-ра застывания I ниже —26°, он не кристаллизуется и не расслаивается в пределах от —26° до 77°, не горюч и не токсичен, легко изготовляется и может вырабатываться в виде продукта, непосредственно готового к употреблению, или разбавляемого предварительно водой. Пример (в вес. ч.). I состоит из LiCl 39,0, воды 60 и карбоксиметилцеллюлозы 0,8, K_2CrO_4 1,0, изооктилфенилового эфира полиэтиленгликоля 0,5.

М. Гольдберг

23394 П. **Лак для покрытия по типографской краске, содержащий масляный алкид, жидкий галогенированный ароматический углеводород и полиметилсиликон.** Райан (Wet ink finishing varnish comprising an oil. alkyd, a liquid halogenated aromatic hydrocarbon and a polymethyl silicone. Ryan Jerome A.) [Sherwin — Williams Co.]. Пат. США 2732355, 24.01.56

Светлый лак состоит из алкидной смолы (I), модифицированной высыхающим или полувысыхающим маслом, 4—8 об. % жидкого галоидопроизводного ароматич. углеводорода (II) (напр., дифенила, с содержанием галогена 30—35% и с т. кип. ~ 200°) и 0,001—2 вес.% полиметилсиликона с вязкостью 75—150 *сст*. Иногда в лак добавляют 1—3% парафина. В качестве I можно применять глифталевую смолу, модифицированную соевым маслом, а в качестве II — хлорированный дифенил, содержащий 30—35% Cl, в частности 3,3-дихлордифенил. Покрытие лаком производят по свеженанесенному слою краски, нанесенной на металл, после чего производят сушку. Пример. Состав лака: глифталевая смола, модифицированная соевым маслом 193,8 *л*, пентафталевая смола, модифицированная соевым маслом 126,6 *л*, 10%-ный р-р нафтената Pb в уайт-спирите 5,7 *л*, 15%-ный р-р парафина в керосине 7,6 *л*, полиметилсиликон 181 *г*, хлордифенил (30—35% Cl) 207,9 *л*, уайт-спирит 5,7 *л*. Лак имеет следующие свойства: сухой остаток 51%, вязкость 1,65 *пуаз*, уд. в. 0,95, цвет 7 (по Гарднеру), прозрачность — полная. При нанесении по слою краски лак не проникает в него.

М. Гольдберг

23395 П. **Типографские краски.** Ратклифф (Printing inks. Ratcliffe George L.) [National Lead Co.]. Пат. США 2739067, 20.03.56

Краска содержит основу, суспендированную в связующем, в котором коллоидально диспергирована обработанная глина. Обработка глины, в исходном состоянии обладающей значительной обменной способностью, заключается в замещении имеющегося в ней катиона (напр., Na^+) катионом продуктов замещения аммония (аминов или их солей). После обработки глина приобретает органофильность и способность образовывать в связующем гель с характерными для геля свойствами. В качестве обработанных глин применяют аминобентониты, напр. октадециламинобентонит, диметилдиоктадециламинобентонит, додециламинобентонит. Глину вводят в связующее, повышая его вязкость до величины, достаточной для суспендирования основы. Пример состава типографской краски (в *кг*): минер. масло 45,4, канифоль 1,8, сажа 6,8, аминобентонит 0,5—1,8. Для изготовления аминобентонита 4320 *г* бентонита диспергируют в 124 *л* воды, и взвесь оставляют стоять на 2 часа для осаждения загрязнений неглинистого характера. При этом ~ 10% от веса глины поступает в отход. Растворяют 1415 *г* диметилдиоктадециламмонийхлорида в 10 *л* теплой воды. При добавлении р-ра соли амина к взвеси глины в воде происходит флоккуляция амминобентонита и выпадение его в осадок. После фильтрования осадок промывают, сушат и измельчают.

М. Гольдберг

23396 П. **Покрывной лак для нанесения по литографской краске.** Грубел (Finisching varnish for application over lithographic ink. Greubel Paul W.) [American Can Co.]. Канад. пат. 519130, 519131, 519132, 519133, 6.12.55

Покрывной лак для нанесения по невысохшей литографской краске состоит из синтетич. смолы (I) (растворимой в органич. р-рителе и играющей роль пленкообразующего), несмешивающегося с маслом водорастворимого полярного жидкого флоккулянта (II), для пигмента, содержащегося в литографской краске и летучего р-рителя (III) для I и II. III способен смешиваться со связующим краски и содержит достаточное кол-во в-ва, удерживающего в р-ре в одной жидкой фазе I и II. Это в-во состоит из незамещ. одноатомного предельного спирта с 4—8 атомами C и моноэфира гликоля с 2—4 атомами C в гликолевой части молекулы и с одной гидроксильной группой свободной, а другой — этерифицированной замещающей алифатич. углеводородной группой. В пат. 519130 в качестве II применяется 1—12% воды, а в качестве I могут применяться алкидные смолы (IV), полимеризованные эфиры двуосновных к-т и ненасыщ. одноатомных спиртов (V), поливиниловые эфиры органич. к-т (VI), смолообразные конденсационные полимеры аминов и альдегидов (VII), смолообразные конденсационные полимеры альдегидов и поливинилового спирта (VIII), сополимеры солей галоидоводородных к-т и виниловых эфиров органич. к-т (IX). В пат. 519131 в качестве II применяется 2—15% формамида, а в качестве I — VII или IX. В пат. 519132 в качестве II применяется 2—13% молочной к-ты, а в качестве I—IV, V, VII, VIII и IX, или смолообразные полиэфиры полигидроксисоединений (X); в пат. 519133 в качестве II применяется 1—17% в-ва типа ненасыщ. одноатомных спиртов с 1—3 атомами C или гликолей с 2—4 атомами C, в частности этиленгликоль, а в качестве I—IV, VII, VIII, IX или X. М. Г.

23397 П. **Процесс покрытия в производстве кровельных гранул, отражающих излучение.** Хартрайт (Coating process of producing radiationreflective roofing granules. Hartwright George) [United States Gypsum Co.]. Пат. США 2732311, 24.01.56

Процесс произ-ва кровельных гранул, покрытых тонкими металлич. чешуйками порошка (I) Al, Cu или бронзы, отражающими световое излучение, состоит в том, что минер. гранулы покрывают смесью глины и силиката щел. металла (напр., Na) при отношении окиси щел. металла к SiO_2 не ниже 1 : 2, частично высушивают полученное покрытие до сохранения им липкости, наносят на покрытие чешуйки I и нагревают гранулы до т-ры от ~ 260° до т-ры плавления I с целью связывания покрытия с I.

М. Гольдберг

См. также: Эпоксидные смолы, применение 23212. Полиглицидные эфиры фенолов 23284. Синтетические латексы, обзор 23399. Пластификаторы 23218. Защита от коррозии покрытиями 21811, 21830, 21837—21841. Окраска пластмасс 23257. Подготовка поверхности 21815—21817, 21825, 21826. Применение изотопов в произ-ве смол 23179. Определение мочевины и меламина в смолах 23174. Влагопроницаемость синтетических пленок 23689. Пластмассы для химич. оборудования 23266. Образование статистического электричества в произ-ве лаков 21949. Вентиляция в окрасочных цехах 21952

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

23398. **Натуральный латекс. Глимф** (Natural latex. Glimph E. M.), Rubber Age, 1957, 81, № 5, 814—817 (англ.)

В последние годы резко повысили выход и качество натурального латекса (Л) путем селекции каучуковых деревьев, прививки, скрещивания и применения стимуляторов выхода (напр., 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты) (см. РЖХим, 1958, 3181). Перед транспортированием Л концентрируют чаще всего центрофугированием или отстаиванием (с помощью альгината NH_4) до конц-ии 66—68%, реже — электродекантацией и выпариванием. Для предотвращения деятельности бактерий, разрушающих защитную белковую оболочку глобул, Л консервируют главным образом NH_3 в кол-ве 1,75% на водн. фазу. Для оценки разрушительной деятельности бактерий в Л определяют содержание летучих жирных к-т. Для устранения некоторых недостатков NH_3 как консервирующего агента (необходимость его частичного удаления при изготовлении губки, отравление воздуха при улетучивании, необходимость громоздкой тары, ускорение гидролиза белков) предложено консервировать Л малым кол-вом NH_3 (0,1—0,2%) в сочетании с пентахлорфенолятом Na, 0,05—0,25% диметилдитиокарбамата Zn, 0,2% олеата NH_4, солью щел. металла и этилендиаминтетрауксусной к-ты или смесью борной и лауриновой к-т. При этом повышается также устойчивость Л к старению и действию ZnO. Высокие физ.-мех. свойства геля и пленки из Л позволяют получать высококачественные изделия даже при сильном наполнении инертными в-вами (напр., мелом). Л применяют также в сочетании с бутадиенстирольным латексом (напр., SBR 2105). И. Ш.

23399. **Производство синтетических латексов. Лебедев А. В., Фермор Н. А.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 339—347

Обзор. Библ. 13 назв. И. Шмурак

23400. **Образование микрогеля при ускоренном старении неопренового латекса. Селигман** (Formation of microgel during accelerated aging of neoprene latex. Seligman Kurt L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1709—1712 (англ.)

Исследовали образование микрогеля при ускоренном старении (50°) неопренового латекса (Л). В щел. среде аллильный Cl гидролизуется, происходит аллильная перегруппировка, что приводит к поперечному сшиванию эфирной связью. Определяли характеристич. вязкость (ХВ) и светорассеяние р-ра полимера в смеси бензола и пиридина, который получают, не выделяя неопрен из Л (вистексная методика). Высокомолекулярную фракцию выделяли из р-ра полимера центрофугированием. При старении Л ХВ сначала возрастает, а затем снижается. Начальный подъем ХВ связан с образованием разветвленных линейных молекул, по мере связывания которых в компактный микрогель ХВ падает. Это подтверждается изменением всех свойств полимера в процессе старения. Медленный рост вязкости по Муни и модулей вулканизатов сменяется быстрым именно в точке максимума ХВ, где начинается образование плотного микрогеля. Там же имеют максимум сопротивление разрыву и относительное удлинение. Усадка полимера после вальцевания резко возрастает еще до достижения максимума ХВ, снижаясь к концу старения до величины меньшей, чем у исходного каучука. И. Шмурак

23401. **Бутадиенстирольный латекс. Мак-Кензи** (Butadiene-styrene latex. McKenzie J. P.), Rubber Age, 1957, 81, № 5, 817—818 (англ.)

Приведены фирменные наименования и краткая характеристика бутадиенстирольных латексов (Л), производимых в США. Конц-ия Л высокотемпературной полимеризации (2000—2006) составляет 27—60%, низкотемпературной (2101—2105, 2111, 2112 и др.) 20—60%. Содержание стирола в полимере колеблется от 0 до 50%. Эмульгаторы — мыла жирных к-т и канифоли. Высококонц. Л низкотемпературной полимеризации должен обладать малой вязкостью, т. е. иметь крупные частицы. Для этого полимеризацию ведут с миним. содержанием эмульгатора и при низкой конверсии ($\sim$ 60%), что затрудняет регулирование процесса и снижает выход Л. Замораживание приводит к укрупнению частиц без коагуляции, что позволяет получить 60%-ный Л с малой вязкостью. Бутадиенстирольные Л применяют для обработки текстильных изделий и бумаги, пропитки шинного корда, произ-ва губчатых изделий, жевательной резины, красок и проч. И. Шмурак

23402. **Приготовление латексных смесей. Уотерман** (Latex compounding. Waterman R. R.), Rubber Age, 1957, 81, № 5, 819—820 (англ.)

Дана характеристика ингредиентов латексных смесей: стабилизаторов, вулканизующих агентов, антиоксидантов, наполнителей, мягчителей, в-в, придающих клейкость, загустителей и способов изготовления смесей. И. Шмурак

23403. **Применение антиоксидантов и антиозонантов в латексе. Стюарт, Уотерман** (Use of antioxidants and antiozonants in latex. Stewart J. C., Waterman R. R.), Rubber Age, 1957, 81, № 4, 626—627 (англ.)

Противостарители (П) для латексных изделий (И) должны удовлетворять повышенным требованиям в связи с условиями работы И (большая уд. поверхность, наличие солей Cu в аппаратуре в случае резино-тканевых И) и спецификой их применения (предметы санитарии и гигиены). В качестве П применяют в-ва типа аминов в повышенных дозировках, а для И, работающих в статич. условиях,— воска, масла, смолы. И. Шмурак

23404. **Применение латекса для обработки текстиля, волокон и бумаги. Борг** (Use of latex in textiles, fibers and paper. Borg E. Leonard), Rubber Age, 1957, 81, № 5, 820—821 (англ.)

Латекс (Л) применяют для обработки тканей в качестве связующего материала, а также адгезива при их дублировании. Прочность связи на границе раздела ткань — пленка обеспечивают применением как неполярных (натуральный и бутадиенстирольный (БСЛ)), так и полярных (карбоксилатный и винилпиридиновый) латексов. Для пропитки хлопкового шинного корда с целью улучшения его сцепления с резинами применяют БСЛ, вискозного — смесь БСЛ с бутадиенвинилпиридиновым, найлона — бутадиенвинилпиридиновый Л в комбинации главным образом с резорцинформальдегидной смолой. Бутадиенстирольным и нитрильным Л низкотемпературной полимеризации обрабатывают оборотную сторону ковров и тканей для обивки мебели с целью удержания ворса и улучшения их внешнего вида. Для повышения влагостойкости, прочности, сопротивления раздиру и удлинения бумаги ее пропитывают или вводят Л в бумажную массу в кол-ве 10—20%. В первом случае Л должен иметь низкое поверхностное натяжение и малый размер частиц, во втором — следует применять анионактивный эмульгатор, так как для коагуляции Л pH снижают квасцами до 4—4,5. Для этого применяют БСЛ или (предпочтительнее) бутадиеннитрильный Л с высоким наполнением мелом. Применяя для пропитки бумаги Л термопластичного полимера при высоком уровне насыщения (до 100 ч. полимера на 100 ч.

бумаги), получают кожеподобный материал, пригодный для изготовления многослойных изделий с рельефным рисунком. Нанося на поверхность бумаги непрерывную пленку из водн. дисперсий полимеров, ей придают масло- и жиростойкость (бутадиеннитрильный Л) одновременно с паро- и влагостойкостью (поливинил- и поливинилиденхлоридный Л). Обработка поливинильным Л с последующим проглаживанием горячим валиком ведет к получению глянцевитой бумаги, а покрытие БСЛ облегчает нанесение на бумагу красящего пигмента. И. Шмурак

23405. Отливка моделей в латексных формах. Берджесс (Casting small antiquities from latex moulds. Burgess E. Martin), Rubber India, 1957, 9, № 4, 27—28 (англ.)

Описывается изготовление латексных форм для получения точных гипсовых слепков музейных экспонатов. Эти формы не дают никакой усадки, что обеспечивает сохранение размеров и конфигурации оригинала. Н. Павлов

23406. Применение радиации в резиновой промышленности. Пирсон (Scope for radiation in the rubber industry. Pearson R. W.), New Scientist, 1957, № 15, 42—43 (англ.)

Популярная статья. В. Р.

23407. Краски на основе хлорированного каучука. Дулигал (Chlorinated rubber paints. Duligal E. A.), Prefabric. and New Build. Techn., 1957, 4, № 47, 510—511 (англ.)

Обзорная статья об изготовлении и свойствах красок на основе хлорированного каучука, применяемых для различных промышленных объектов и обладающих высокой стойкостью к атмосферным и хим. воздействиям. Л. Золотаревская

23408. Дешевые синтетические каучуки, полученные при использовании нефтяных газов. Соломон, Попеску (Despre cauciucuri sintetice ieftine prin valorificarea gazelor petroliere. Solomon O., Popescu I.), Rev. chim., 1957, 8, № 7, 453—466 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Сравнительная экономич. оценка различных способов получения бутадиеновых и бутадиенстирольных каучуков. Рентабельность получения бутадиена из бутанбутиленовой фракции нефти. В. Шершнев

23409. О бутадиенстирольных каучуках. Светлик (Précisions sur les caoutchoucs butadiène-styrène. Svetlik J. F.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 7, 673—679, 717, 724, 726, 727 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Обзор влияния условий полимеризации и рецептуры смесей на свойства резин из бутадиенстирольного каучука 42 марок. Ю. Марголина

23410. Синтез полисилоксанового каучука и изучение его свойств. Ставицкий И. К., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 331—338

Обзор. Библ. 54 назв. Ю. Дубинкер

23411. Силиконовые каучуки высоко- и низкотемпературной вулканизации и их применение в технике. Вик (Heiß- und kaltvulkanisierende Silikonkautschuktypen und ihre Verwendung in der Technik. Wick M.), Elektrotechnik und Maschinenbau, 1957, 74, № 15-16, 355—363 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. А. Лукомская

23412. О прививке метилметакрилата к натуральному каучуку. Механизм прививки. Кобринер, Бандре (Sur le caoutchouc greffé par le polyméthacrylate de méthyle. Mécanisme de greffage. Kobryner Waldemar, Banderet Albert), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 689—692 (франц.)

Изучали кривые распределения мол. весов полиметилметакрилата, привитого к НК в латексе (привитый полиметилметакрилат отделялся в результате озонолиза НК), и полиметилметакрилата, не связанного с молекулой НК. Прививка мономера к НК происходит в результате взаимодействия растущего полимерного радикала с радикалом НК. Предложена общая схема р-ций инициирования, роста и обрыва цепи, происходящих в системе: НК — мономер — инициатор. В. Кулезнев

23413. Привитые и блок-полимеры на основе натурального каучука. Аллен, Фил (Polymères greffés et «block polymers» à partir du caoutchouc naturel. Allen P. W., Phil D.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 6, 56—57 (франц.)

Краткий обзор способов механич. и хим. инициирования р-ции стирола и метилметакрилата с НК и методов анализа получаемых продуктов. Библ. 12 назв. В. Кулезнев

23414. От модифицированного натурального каучука к привитым полимерам. Ле-Бра (Von modifizierten Naturkautschuken zu Pfropfpolymerisaten. Le Bras Jean), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 8, WT194—WT200 (нем.)

Обзор способов присоединения и прививки различных непредельных соединений к НК и СК в латексе, р-рах и в массе и идущих при этом р-ций. Библ. 52 назв. В. Кулезнев

23415. Сополимер фтористого винилидена и гексафторпропилена. Диксон, Рексфорд, Рагг (Vinylidene fluoride — hexafluoroprropylene copolymer. Dixon Stanley, Rexford D. R., Rugg J. S.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1687—1690 (англ.)

Витон А (Viton A) —$NCF_2CH_2CF(CF_3)CF_2$— получают сополимеризацией в эмульсии при 100°. Инициатор — смесь персульфата и бисульфата, эмульгатор — перфтороктанат NH_4, коагуляция NaCl или HCl. Мол. вес полимера 150 000, он аморфен и не кристаллизуется даже при растяжении. В состав сополимера может входить до 70% гексафторпропилена, с ростом его содержания уменьшается сопротивление разрыву, увеличивается эластичность. Вулканизуется аминами, перекисями (в прессе) 30—60 мин. при 121—150° и γ- и β-лучами $\geqslant 7 \cdot 10^6$ ф. э. р. с последующей довулканизацией на воздухе 4—6 час. с подъемом т-ры от 121 до 205° и прогревом до 24 часа. при 205°. Физ.-мех. свойства улучшаются при прогреве до 16 час., после чего практически не изменяются. Амины обеспечивают легкую обработку смеси, перекиси — высокое сопротивление вулканизатов агрессивным средам, β-облучение — высокую эластичность и малое остаточное сжатие. Последние два типа вулканизатов светлоокрашены, первый — темный. Особенно активны производные аминов, напр. гексаметилендиаминкарбамат. Сопротивление разрыву и относительное удлинение вулканизатов витона А за 100 дней старения при 205° уменьшаются только на 10—20%. При 316—371° полезные свойства вулканизата сохраняются лишь несколько часов. Вулканизаты витона А обладают высокой маслостойкостью при повышенных т-рах. Т-ра хрупкости —22°. Сажа и SiO_2 не оказывают усиливающего действия, но повышают жесткость вулканизатов, SiO_2 обеспечивает более высокое относительное удлинение, чем сажа. Мягчители: трикрезилфосфат, триоктилфосфат, диоктилсебацинат (5 ч. на 100 ч. каучука). Во избежание пористости иногда охлаждают форму под давлением после вулканизации. В. Кулезнев

23416. Фторсодержащие эластомеры, стойкие против действия высоких температур и агрессивных сред. Райли (The fluoro-elastomers: latest weapon against heat and fluids. Riley Malcolm W.), Mater. and Methods, 1957, 46, № 1, 90—98 (англ.)

Описаны свойства и применение новых типов фторсодержащих эластомеров. Кель-F — сополимер три-

фторхлорэтилена и винилиденфторида, хорошо сопротивляется озонному и атмосферному старению. SiO_2 действует как усилитель (возрастают модули и сопротивление раздиру). Усиливают также ткани из хлопка, найлона, полиэфира, тетрафторэтилена. Кель F-3700 обладает хорошими механич. свойствами, высокой термостойкостью, стойкостью к горючим жидкостям, смазочным маслам и минер. к-там. Его применяют для работы в среде горячих жидкостей, при транспортировке масел и смазок, для уплотнений и рукавов для горючих жидкостей при высоких т-рах, рукавов, клапанов, диафрагм и сальников при транспортировке минер. к-т и щелочей. Кель F-5500 обладает особой стойкостью к сильным окислителям (дымящая HNO_3). Применяют в смеси с сополимерными смолами для рукавов, уплотнений, диафрагм, баков, защитных покрытий и перегородок в среде хромовой к-ты и дымящей HNO_3. Из обоих типов Кель-F производят электрич. изоляцию, работающую в агрессивных средах при высоких т-рах. Эластомер Силастик LS-53 — фторалкилсиликоновый каучук, обладает хорошей стойкостью к р-рителям при т-рах от −62 до +260°. Эластомеры 1F-4 и 2F-4 — перфторбутилакрилатные каучуки, стойкие до 204—232°; обладают особо высокой озоностойкостью и стойкостью к действию смазок типа диэфиров. Т-ра хрупкости 2F-4 на 22—30° ниже, чем 1F-4. Витон А — сополимер винилиденфторида и перфторпропилена, наиболее стойкий к р-рителям эластомер (от −53 до 316°). Выше 260° выделяет ядовитые продукты. Сопротивление разрыву и относительное удлинение уменьшаются с повышением т-ры. Обладает малым остаточным сжатием и деформациями при высоких т-рах. Хорошо сопротивляется действию излучений высоких энергий при повышенных т-рах. Его применяют для изготовления кольцевых уплотнителей и сальников, работающих в гидравлич. системах, горючих жидкостях и смазках; пористых уплотнительных прокладок люковых затворов; баков для горючего, работающих при т-ре до 260°; рукавов высокого давления; электрич. изоляции проводов в схемах с низким напряжением и частотой; защитных покрытий и адгезивов, получаемых из р-ров эластомеров. Фторированный полиэфир (не имеет фирменного названия) — гексафторпентаметиленадипат, стоек от −70 до 149° в среде масел и р-рителей, включая диэфирные масла. В. Шершнев

23417. **Влияние нефтяных масел на потемнение и изменение цвета резиновых смесей. Трэймутт, Андерсон, Ростлер, Уайт** (Influence of petroleum oils on staining and discoloration of elastomeric compounds. Tramutt Henry M., Anderson Ervin G., Rostler Fritz S., White Richard M.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1283—1292 (англ.)

Вулканизаты GR-S, светлого крепа, бутилкаучука, полибутадиенакрилнитрила, неопрена, хайпалона, поливинилхлорида, содержащие масла с различным содержанием азотистых оснований, первых и вторых ацидаффинов и парафинов, облучали искусств. или солнечным светом различные промежутки времени. Изменение оттенка или интенсивности окраски образцов регистрировали с помощью спектрометра Бекмана (свет с длиной волны 425 *мμ*), фотоэлектрич. рефлектометра «Фотовольт», денсихрона Вельха 3830А и визуальным сравнением со стандартами. С помощью компаратора Хеллиджа определяли также изменение окраски самих масел. Самые надежные данные дает прибор Вельха с темно-голубым светофильтром, другие фильтры дают либо завышенные, либо заниженные данные, при этом главную роль играет выбор светофильтра, а не конструкции прибора. Удаление кислых и фенольных в-в способствует повышению цветовой стабильности масла, но мало влияет на стабильность вулканизата. Особенно сильно ухудшают сохранение цвета азотистые основания и первые ацидаффины, вторые ацидаффины нейтральны только в образцах из GR-S. Допустимый предел содержания азотистых оснований в масле ~10%, первых ацидаффинов 15—20%. Различные полимеры в присутствии масла цветостойки не в одинаковой степени. Полибутадиенакрилнитрил и неопрен менее чувствительны к составу масла, чем GR-S; поливинилхлорид, хайпалон и НК более чувствительны. Образцы из бутилкаучука и хайпалона иногда при облучении светлеют. Хлорсодержащие полимеры не только желтеют, но и меняют оттенок цвета, колич. сравнение измерений интенсивности окраски возможно только при сохранении оттенка. На белых боковинах на стандартном рецепте, содержащих ультрамарин, появляется желтый оттенок. В отсутствие ультрамарина появляется сероватый оттенок менее заметный для глаза. В. Кулезнев

23418. **Титановые белила как усилитель для силиконовых каучуков. Калуженина К. Ф., Ермолаева Т. А.**, Тр. н.-и. ин-та резин. пром-сти, 1957, сб. 4, 42—50

Исследовано влияние условий получения TiO_2 на его усиливающее действие в силиконовых резинах. Основными факторами, влияющими на качество вулканизата, усиленного TiO_2, являются: способ помола, состав и кол-во коагулянтов, добавляемых для осаждения стабилизированной TiO_2, чистота отмывки, фильтрация и сушка. Наилучшие результаты по длительности вулканизации и усиливающему действию TiO_2 были получены при применении новой его марки Т-С. Полученные резины на основе силиконового каучука, усиленные указанным наполнителем, имели сопротивление разрыву 38—41 *кГ/см²*, относительное удлинение 290% и остаточное удлинение ~ 2%. Эти резины обладали повышенным сопротивлением тепловому старению и имели ровную блестящую поверхность. Н. Павлов

23419. **Изготовление резиновых смесей на основе регенерата с применением «затравок». Виницкий Л. Е.**, Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 25—31

С целью изыскания сокращенных режимов изготовления на вальцах однородных регенератных смесей исследован метод смешения с применением затравок от 2,5 до 20% того же состава, что и вновь изготавливаемая смесь. Увеличение дозировки затравки (в указанных пределах) ведет к сокращению общего цикла смешения, повышая производительность смесительного оборудования на ⩾ 30%, и обусловливает получение более однородных резиновых смесей.

Л. Золотаревская

23420. **Полиэтилен-каучуковые смеси. Краус** (Rubber-polyethylene blends. Kraus Gerard), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 8, 707—708 (англ.)

Описаны свойства смесей каучука низкотемпературной полимеризации с полиэтиленом низкого давления — марлекс 50. Вулканизаты обладают высоким сопротивлением разрыву, истиранию и утомлению. Кол-во сажи может быть уменьшено. С увеличением содержания полиэтилена повышаются модули, улучшается газопроницаемость и бензостойкость. Эти смеси применяют в подошвенных и протекторных резинах, в последнем случае наблюдается меньшее теплообразование. Смеси обладают хорошими рабочими свойствами. А. Вавилова

23421. **Пары воды как порообразователь. Солдатенко Б. Т.**, Науч. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 95—98

Вода, содержащаяся в компонентах резиновой смеси,

может привести к значительной пористости резины.
В. Рабинович

23422. Определение минеральных компонент в резинах методом спектрального анализа. Хлебникова Л. Я., Сеткина О. Н., Сб. научн. тр. кафедр. матем., механ., химии. Ленингр. ин-т точной механ. и оптики, 1957, вып. 24, 140—145

На стилоскопе СЛ-9 производили спектральное определение в резинах Ba, Ti, Na — качественно, Mg, Zn, Ca — количественно. Единичное определение требует 3—4 мин., погрешность определения Mg, Zn, Ca — 10% от содержания. Из предварительных опытов по определению S следует, что S, образуя легколетучие окислы, выгорает в первые секунды после включения разряда. Для определения S следует производить предварительную хим. обработку (минерализацию) резины, что позволяет перевести S в более устойчивое соединение и избавляет от органич. в-в, создающих спектр вспышки.
Л. Золотаревская

23423 Д. Исследование влияния химической природы растворителей на термическое окисление каучука в растворах. Дегтева Т. Г. Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол. Н.-и. ин-т резин. пром-сти, М., 1957

23424 П. Химически модифицированные эластомеры (Chemically modified elastomers) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 739634, 2.11.55

Синтетические эластомеры (сополимеры бутадиена, изопрена, пиперилена или 2,3-диметилбутадиена со стиролом, метилстиролом, акрилнитролом, метакрилнитрилом, акриловой или метакриловой к-той и их алкиловыми эфирами, акриламидами, N-замещ. акриламидами, винилпиридинами, эфирами фумаровой к-ты, винилиденхлоридом, метилвинилкетонами, метилизопропенилкетонами) смешивают механически в сухом состоянии с малеиновым ангидридом и смесь нагревают в отсутствие органич. перекисей или р-рителей, в присутствии ингибиторов радикальной полимеризации при т-ре $\geqslant 150°$ и желательно в отсутствие O_2. Полученные аддукты применяют в качестве водостойкого покрытия и для изготовления сложных металл-резиновых изделий. В качестве ингибиторов можно применять производные фенола, ароматич. аминов или их хиноидные производные, продукты конденсации ароматич. аминов с альдегидами или кетонами, органич. эфиры фосфорной или фосфористой к-ты, приведенные в пат. США 2587477. Для получения продукта, не имеющего поперечных связей, рекомендуется применять смесь ингибиторов, один из которых препятствует поперечному сшиванию при 150° (арилфосфаты). До или после введения ингибиторов в смесь можно вводить мягчители, пластификаторы, наполнители. Пластичность аддуктов (равная или бо́льшая, чем пластичность исходного эластомера) увеличивается при холодном вальцевании. Полученные продукты могут смешиваться друг с другом, они растворимы в тех же р-рителях, что и исходные эластомеры, и вулканизуются окисями, гидроокисями и карбонатами двухвалентных металлов.
Б. Киселев

23425 П. Производные каучука от сложных эфиров фумаровой кислоты. Дацци (Rubber derivatives from fumaric esters. Dazzi Joachim) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757218, 31.07.56

При нагревании смеси НК со сложным эфиром фумаровой к-ты ROOCC(Y′)=C(Y)COOR′ при 180—250° при атмосферном или повышенном давлении в массе, латексе или инертном р-рителе к $\geqslant 5\%$ двойных связей присоединяются 1—3 моля эфира. R и R′ — алкил с 1—8 атомами С, алкоксиалкил с 2—8 атомами С, алкилмеркаптоалкил с 4—8 атомами С, алициклич. радикал с 3—6 атомами С, арил с 1—12 атомами С, арилалкил с 7—11 атомами С, фурфурил или тетрагидрофурфурил. Y и Y′ — H, Cl или CH_3. Если эфир способен легко полимеризоваться, добавляют ингибитор. С увеличением т-ры р-ции или уменьшением мол. веса R и R′ кол-во присоединенного эфира возрастает. Продукты с высоким содержанием эфира используют в качестве смазывающих добавок, с низким содержанием эфира в качестве адгезивов, особенно для крепления вискозного корда к резине в шинах. Эфиры могут также подвергаться гидролизу при нагревании с гидроокисями металлов или NH_4OH, давая водорастворимые соли. В кислой среде такие соли дают свободные поликарбоновые к-ты.
В. Кулезнев

23426 П. Формующиеся полиуретановые каучуки. Брокуэй (Cast polyesterurethane rubbers. Brockway Charles E.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2753319, 3.07.56

Вулканизованные изделия с низкими гистерезисными потерями и остаточными удлинениями получают из р-ров полиуретанов при р-ции 1 моля полиэфира (ПЭ), имеющего концевые OH-группы, с 1,3—1,6 молями диизоцианата (Д). В качестве вулканизующего агента применяют 0,1—0,4 моля алифатич. полигликоля (ПГ). Перед введением Д для предотвращения образования пузырей в готовом изделии добавляют 10—50 вес. ч. (на 100 вес. ч. ПЭ) органич. пластификатора (дифенилоктилфосфат, трикрезилфосфат, полиэфиры, метилфталат, бензилфталат, бензилсебацинат и др.). Во избежание получения мягких вулканизатов с низкими механич. свойствами кол-во Д на 0,2 моля больше суммы кол-в ПЭ и ПГ. ПЭ получают этерификацией алифатич. дикарбоновых к-т (малоновая, янтарная, глутаровая, адипиновая, пимелиновая, себациновая, пробковая, малеиновая и др.) или их ангидридов с мол. избытком гликолей (этиленгликоль, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, пентаметилен, гексаметилен-, диэтилен-, триэтиленгликоли и др.) при атмосферном давлении и 190° в течение 5 час. Воду удаляют пропусканием тока N_2 и постепенным снижением к концу р-ции давления до 1 *мм* рт. ст. в течение 10—15 час. Получают ПЭ мол. в. 600—2000. Д: *n*-фенилен-, *м*-фенилен-, нафтилен-1,5-, дифенилметан-*n,n′*-, трифенилметан-*n,n′*-, *м*-толил-, гексаметилендиизоцианаты. ПГ: глицерин, 1,1,1-триметилолпропан, триметилолгексан, этаноламин, диэтаноламин и др. Предпочтительны полиэтиленадипат, фенилендиизоцианат и глицерин. Пример. К 50 *г* безводн. полиэтиленадипата с мол. в. 1300 добавляли 25 *г* трикрезилфосфата при 120°. Дегазацию р-ра вели в вакууме (0,5 *мм* рт. ст.) в течение 10 мин. Затем к жидкой смеси добавляли 9,24 *г* *n*-фенилендиизоцианата при 90° и перемешивали 6 мин., добавляли 0,48 *г* этиленгликоля и вновь перемешивали 2 мин. Смесь дегазировали 1 мин., помещали в предварительно прогретую и смазанную силиконовой смазкой форму и вулканизовали в печи 10 час. при 120°. Полученный продукт подвергали атмосферному старению несколько дней. Вулканизаты данного состава имели миним. твердость, гистерезисные потери, остаточное удлинение отсутствовало.
В. Шершнев

23427 П. Смеси полистирольных смол, бутадиеновых каучуков и привитых полимеров стирола на бутадиеновых каучуках. Хейс (Compositions of styrene resins, butadiene rubbers and graft copolymers of styrenes on butadiene rubbers. Hayes Robert A.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2755270, 17.07.56

Приготовляют смесь: А 5—95% (от общего веса А, В и С) +В 5—80%, +С 20—95% (обе от веса В и С). А — стирольная смола, полученная полимеризацией стирола в латексе или сополимеризацией его с α-метилстиролом и (или) с 10% другого мономера

(напр., винилхлорида, винилстеарата, акрилнитрила и др.), в том числе $\leqslant 3\%$ в-в с двумя несопряженными двойными связями. Содержание стирола $\geqslant$ 55%. B — бутадиеновый полимер или сополимер бутадиена ($\geqslant 60\%$) со стиролом и (или) α-метилстиролом, а также с $\leqslant 10\%$ другого мономера. C — привитый в латексе полимер стирола (10—80%) на B. Смесь получают смешением нужных кол-в латексов A, B и C на вальцах или в закрытом смесителе. Смесь не обнаруживает признаков несовместимости. В нее можно вводить наполнители, красители, пластификаторы, стабилизаторы и пр. в кол-ве $\leqslant 25\%$ от общего веса. Смесь имеет высокие ударную прочность, т-ру размягчения, модули эластичности и сопротивление разрыву. Смеси, содержащие 55—85% полистирола, применимы в форме относительно жестких тяжелых листов для последующего формования различных изделий. Можно применять также литье под давлением и шприцевание. Если B содержит $\leqslant 20\%$ стирола, смесь имеет хорошую морозостойкость. В. Кулезнев

23428 П. **Обработка бутадиенвинилпиридиновых каучуков.** Хауленд, Ларсен (Processing butadiene-monovinyl-pyridine rubbers. Howland Louis H., Larsen Bernhard N.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2757162, 31.07.56

Гелеобразование в бутадиенвинилпиридиновом каучуке при пластикации на вальцах или закрытом смесителе устраняют введением в латекс 0,1—3 ч. (предпочтительно 1 ч.) продукта конденсации ацетона и дифениламина и 0,1—3 ч. (предпочтительно 1 ч.) 2,5-ди-*трет*-*п*-крезола. Пластикацию ведут при 121—149° до требуемой вязкости по Муни в присутствии или отсутствие сажи, после чего т-ру снижают и вводят вулканизующий агент и ускоритель, смесь формуют и вулканизуют. С пиридиновым кольцом могут быть связаны также алкильные радикалы (1—6 атомов С). В. Кулезнев

23429 П. **Стабилизация каучуков, вулканизующихся серой, смесью 6- и 8-алкоксидигидротриалкилхинолинов.** Гаррис, Мецнер (Stabilization of a sulfur vulcanizable rubber with a mixture of 6- and 8-alkoxy dihydrotrialkylquinolines. Harris James O., Metzner Wendell P.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2748100, 29.05.56

Смесь (С) 6- и 8-алкоксидигидротриалкилхинолинов, в частности, в соотношении 65 : 35, защищает каучуки, содержащие двойные связи, от теплового и особенно озонного старения при статич. и динамич. нагрузке. Активность С эквивалентна активности первого компонента, тогда как второй неактивен. С получают конденсацией смеси 65 : 35 соответствующих орто- и пара-алкоксианилинов с кетоном в присутствии J_2, Br_2, бензолсульфокислоты, толуолсульфокислоты и т. п. или раздельной конденсацией с последующим смешением изомеров. С вводят в резиновую смесь на вальцах или в латекс перед коагуляцией в виде эмульсии. В примерах приведены метокси-, этокси-, изопропокси-, бутоксипроизводные. В. Кулезнев

23430 П. **Способ крепления текстильных волокон к резинам и применяемый для этой цели продукт.** Калафус (Process of adhering textile fibers to rubbers and product thereof. Kalafus Edward F.) [The General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2748049, 29.05.56

Для крепления текстильного материала (напр., шинного корда) из искусств. и синтетич. волокон к резинам из НК и СК применяют композицию, состоящую из 70—95 вес. ч. сополимерного латекса, считая на сухое в-во, и 5—30 вес. ч. смолообразного продукта конденсации. Сополимер состоит из 65—90 вес. ч. алифатич. углеводорода с сопряженными двойными связями, имеющего $\leqslant 7$ атомов С (напр., бутадиена), и 10—35 вес. ч. ненасыщ. альдегида общей ф-лы $R = C(R')$—CHO, где R — 2-валентный алифатич. радикал с $\leqslant 4$ атомами С (напр., CH_2), R' — H, CH_3 или C_2H_5. Продукт конденсации состоит из альдегида (напр., CH_2O) и в-ва, способного реагировать с ним (напр., резорцина). Применение для пропитки корда бутадиенметакролеинового латекса вместо бутадиенвинилпиридинового приводит к увеличению ходимости шин на 10—30%. И. Шмурак

23431 П. **Способ получения уплотнительной пасты для камер.** Хайд, Браун (Verfahren zur Herstellung einer Dichtungspaste für Luftschläuche. Hayd Lorenz, Braun Franz). Пат. ФРГ 954633, 20.12.56

В деревянных баках, в дистил. или кипяченой воде, замачивают просеянную пробковую муку (диаметр частиц 0,3—3,5 *мм*). После перемешивания (1 час) и набухания (24 часа) содержимое баков подают в мешалку, куда после 10 мин. перемешивания постепенно добавляют каучуковую крошку (из невулканизованного НК), затем трагант и глюкозу, холодный казеиновый клей, жидкий мягчитель и сажу, а под конец консервирующее в-во. После введения каждого из ингредиентов перемешивают 10 мин. Пример рецепта (в вес. ч.): пробковая мука 5—10, невулканизованный каучук 15—25, дистил. вода 4—7, трагант 5—8, глюкоза 6—10, казеиновый клей (жидкий) 10—15, антифриз 8—12, жидкий мягчитель 3—6, сажа 2—5, консервирующее в-во 1—2. М. Монастырская

23432 П. **Конвейерные ленты.** Маршалл (Conveyer belts. Marshall D. D.) [Greengate & Irwell Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 736997, 21.09.55

Конвейерная лента состоит из ряда слоев, пропитанных фрикционными составами на основе НК или невоспламеняющихся синтетич. каучукоподобных материалов, напр. сополимеров бутадиена со стиролом или акрилнитрилом, и заключенных в невоспламеняющуюся внешнюю оболочку из поливинилхлорида или сополимеров винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом, которая может содержать пластификатор, напр. трикрезилфосфат. Каркас ленты может состоять из слоев хлопчатобумажных, вискозных, найлоновых или других синтетич. волокон, заключенных в оболочку из ткани, покрытой снаружи невоспламеняющимся, а изнутри — фрикционным составом, причем внешний слой может быть нанесен до или после вулканизации. Для улучшения адгезии можно применять изоцианаты и резорцинформальдегидные смолы. В. Пахомов

23433 П. **Способы и устройство для получения ячеистой резины** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zellkautschuk) [Gerhard Saffran]. Пат. ГДР 12613, 2.02.57

Пористую резину получают при вулканизации резиновой смеси, содержащей порообразователи, выделяющие N_2. Вулканизацию ведут в прессе в две стадии. Сырую пластину перекладывают тканевыми прокладками, пропитанными мыльным р-ром, и закладывают между пресс-рамками. В течение 90 сек. дают давл. 20 $кГ/см^2$ при 140°; затем пресс несколько раскрывают, происходит вспенивание, и немедленно в пространство между рамками и плитой пресса вдвигают горизонтальные распорные клинья, создающие боковые уплотнения. Последующая вулканизация идет 180 сек. при 0,5 $кГ/см^2$. Окончательное выполнение объема происходит при освобождении резины из пресса. М. Монастырская

23434 П. **Новый эластичный материал и его применения.** Корбери (Nouveau matériau élastique et ses applications. Corbery René-Didier-Jean). Франц. пат. 1117261, 22.05.56

Губчатый эластичный материал в виде листов, лент

и др. и готовые изделия: матрацы, подушки, сидения, подошвы, стельки и др., получают пропиткой текстильных нитей и отходов (натуральных или синтетич.), и смешением их с латексами, НК, СК, синтетич. смолами и др. продуктами, способными давать при соответствующей хим. или физ. обработке материал ячеистой структуры; нити и другие текстильные компоненты могут находиться в этом материале в виде ориентированных рядов или в беспорядочном состоянии.

Ю. Марголина

23435 П. Способ изготовления жестких или гибких резиновых печатных форм. Ведекинд (Verfahren zur Herstellung starrer oder biegsamer Kautschukdruckformen. Wedekind Karl) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР 12683, 25.02.57

Невулканизованную каучуковую пленку накладывают на несущую плиту из металла или пластмассы, привулканизация происходит одновременно с тиснением рисунка или шрифта. Крепление резины к металлу осуществляют также через наложение промежуточных слоев из каучука или пластмасс и различных связующих в-в: хлоркаучук с гемоглобином в дисперсии НК или СК, хлорированные сополимеры бутадиена и стирола или акрилнитрила, высокохлорированный поливинилхлорид, полихлоропрен, полиизоцианаты; эти же в-ва можно вводить непосредственно в основную резиновую смесь. Каучуковую пленку можно наклеивать на гальванич. покрытие.

М. Монастырская

См. также: Полиэтилен, строение 23664, св-ва 23683. Полистирол, строение 23661. Полимеризация 23697, 23670. Кель-F, изменение структуры при термообработке 23659, кристалличность 23678. Полиакрилнитрил 23670. Сополимеризация акрилнитрила и стирола 23698. Сополимеры акрилнитрила, св-ва 23684. Действие ионизирующих излучений, света, тепла 23706, 23708, 23711. Окисление вулканизатов НК 23715. Озонирование дивинилового каучука 23714. Окислительное разложение озонида Na-дивинилового каучука 23713. Вулканизация 23712. Вязкость GRS 23689. Влагопроницаемость пленок из синтетич. материалов 23689. Окраска каучука 23219. Каучукоподобные массы для уплотнителей 23276

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

23436. Химия синтетических волокнообразующих веществ. Хенке (Chemie schafft Stoffe. Henke R.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1957, 57, № 33, 63—66 (нем.)

Популярное изложение методов синтеза волокнообразующих полимеров и формования из них волокон.

В. Деревицкая

23437. Вискозиметрические свойства растворов поликапроамида в концентрированной серной кислоте. Давыдов (Über das viskosimetrische Verhalten von Polycaproamidlösungen in konzentrierter Schwefelsäure. 2. Mitt. Dawydoff Wladimir), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 7, 267—274 (нем.; рез. русск., англ.)

Для проведения вискозиметрич. исследований в качестве р-рителей полиамидов чаще всего применяют *м*-крезол, HCOOH и конц. H_2SO_4 (I). Преимуществом работы с химически чистой I (96%) является гарантированное содержание воды в к-те $\leqslant 4\%$; однако в этом случае возможно искажение результатов вследствие быстрой деструкции полиамида. С целью определения пригодности конц. I в качестве р-рителя для вискозиметрич. целей исследованы разб. р-ры поликапроамида в конц. I. Такие р-ры при хорошем темперировании и строгом выдерживании т-ры при замерах с точностью $\pm 0{,}2°$ дают хорошо воспроизводимые значения для относительной вязкости. Величина относительной вязкости возрастает с повышением конц-ии I, обнаруживая линейную зависимость в пределах 92—96,5%, что делает возможными соответствующие пересчеты. В некоторых случаях для очень разб. р-ров наблюдается полиэлектролитич. эффект, который можно объяснить частичной ионизацией амидогрупп в молекуле полиамида. Многочисленные опыты показали высокую устойчивость при хранении р-ров поликапроамида в конц. I, которая уменьшается с повышением степени полимеризации и при удалении низкомолекулярных фракций. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными других исследователей. Ч. I. см. РЖХим, 1955, 15377.

Р. Нейман

23438. К вопросу о реакционной способности вискозной целлюлозы. Роговин З. А., Бум. пром-сть, 1957, № 7, 2—5

Рассматривается связь реакционной способности (РС) целлюлозы (I) к вискозообразованию с различными ее показателями. Подчеркнута необходимость учитывать все факторы, которые влияют на РС I: неоднородность по мол. весу (микронеоднородность) и по длине волокон (макронеоднородность), условия произрастания I-содержащих материалов и выделения из них I (морфологич. и анатомич. неоднородность) и неоднородность структуры. Для этого необходима разработка дополнительных методов характеристики I. Автор считает, что для повышения РС I к вискозообразованию необходимо, чтобы I была однородна по мол. весу и не содержала низкомолекулярных и высокомолекулярных фракций; из препаратов I должны быть удалены короткие волоконца (мелочь), обладающие низкой РС. При получении I, а иногда дополнительной обработкой, необходимо обеспечить возможно полное разрушение первичной клеточной стенки и прочных связей между макромолекулами.

В. Деревицкая

23439. Волокна из поливинилового спирта. Сакурада (Textilfasern aus Polyvinylalkohol. Sakurada Ichiro), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 8, 451—458 (нем.)

Описаны условия получения поливинилового спирта (I) формования из I волокна винилон (В) и последующей обработки волокна (ацеталирование, термообработка) и его свойства. В имеет влагопоглощение 3,5—7%, дает усадку в горячей воде на 2—3%. Т-ра размягчения В в сухом состоянии в пределах 210°, в мокром 110°. Модуль эластичности В достигает 250—1100 *кг/мм²*, вискозного волокна 900, ацетатного 400, дакрона 200—400, найлона 140 *кг/мм²*. По остальным свойствам винилон не отличается от других синтетич. волокон. В окрашивается субстантивными, кислотными, хромовыми красителями, дисперсионными и азокрасителями, оно устойчиво к хим. реагентам, устойчивость к к-там выше, чем у найлона. Приведены методы хим. модификации В путем обработки его вместо CH_2O другими альдегидами, диальдегидами и их производными, напр. Ванилон С получается при взаимодействии волокна из I с хлорацетальдегидом. Винилон AN получают обработкой винилона С аммиаком или аминами, напр. этилендиамином, это придает волокну сетчатую структуру. Винилон AN имеет т. размяг. 110—140°, окрашивается кислотными красителями. Волокно винилон S получают ацеталированием волокна из I ацеталилсульфидом $(CH_3O)_2$—CH—CH$_2$—S$_x$—CH$_2$—CH—$(OCH_3)_2$, где $x = 1, 2, 4$. Т-ра

размягчения после ацеталирования повышается с 110 до 130°. Г. Смирнова

23440. **Сравнительные данные о продолжительности реакций в некоторых аппаратах непрерывного действия при изготовлении вискозного волокна. Кельбасиньский, Кашиньский** (Porównanie rozrzutu czasów reakcji w niektórych aparatach przemysłu włókien wiskozowych przy pracy ciągłej. Kiełbasiński W., Kaszyński A.), Przem. chem., 1957, 13, № 5, 249—256 (польск.)

Библ. 4 назв. Z. Łada

23441. **Приготовление щелочной целлюлозы в лабораторных условиях способом непрерывного измельчения при ее обработке. Шер, Маффат** (Laboratory preparation of alkali cellulose according to the slurry steeping-continuons shredding process. Schur Milton O., Muffat Peter C.), Tappi, 1955, 38, № 10, 588—592 (англ.)

23442. **Влияние условий прядения на тонкую структуру вискозного шелка. Мукояма, Цуда** (ビスコース紡糸條件によるレーヨンの內部構造の變化. 向山定孝, 津田穎三), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 5, 318—321 (японск.; рез. англ.)

Для вискозных волокон, сформованных в осадительной ванне, содержащей от 6% до 8% H_2SO_4 и от 0 до 6,5% $ZnSO_4$ (I), определены набухание, форма поперечного среза и плотность ориентационной рубашки (с помощью прокрашенных микросрезов). При уменьшении содержания I наблюдается частичное нарушение ориентационной рубашки, при этом набухание волокна увеличивается. С увеличением содержания I в ванне плотность ориентационной рубашки волокна возрастает и площадь ее увеличивается, так что она заполняет почти все сечение волокна, набухание волокна при этом уменьшается. С изменением конц-ии H_2SO_4 и I в ванне получаются волокна с различной формой поперечного среза. А. Пакшвер

23443. **Определение общего содержания серы в вискозе. Демус** (Zur Gesamt-Schwefelbestimmung in Viskose. Demus Heinrich), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 6, 268—275 (нем.; рез. русск., англ.)

Подробно описаны различные методы определения S в вискозе и приведены сравнительные данные, полученные этими методами. Г. Смирнова

23444. **Приготовление волокон из небольших объемов растворов белков. Хьюман** (The preparation of fibers from small quantities of protein solutions. Human J. P. E.), Text. Res. J., 1956, 26, № 6, 439—440 (англ.)

На спец. изготовленном лабор. приборе, позволяющем работать с объемами р-ров в 0,5—1 *мл*, были исследованы р-ры фракций A—F шерсти, полученные по методу Гиллеспи и Леннокса (см. РЖХим, 1957, 22085Бх). К навеске каждой фракции в 0,2 *г* добавляли 1 *мл* воды, каплю 0,1 *M* тиогликолевой к-ты и каплю 5 *M* KOH, а затем полученные р-ры после фильтрования пропускали через прибор, применяя в качестве осадительной ванны р-р 270 *г* H_2SO_4 и 600 *г* Na_2SO_4 в 1830 *мл* воды. Выявлено, что регенерированные нити можно получить только из фракции B и (значительно менее прочные) из фракции C. Это совпадает с результатами Харрапа (см. РЖХим, 1957, 9292Бх), установившего для названных фракций большую сравнительно с остальными величину мол. веса. А. Матецкий

23445. **Об удлинении штапеля из поликапроамида. Фрицше, Радиг** (Zur Dehnung von Polycaprolactam-Stapelfasern. Fritzsche Ehrhard, Radigk Rudolf), Faserforsch. und Textiltechnik, 1957, 8, № 8, 302—309 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследована возможность получения штапельного волокна из поликапроамида с пониженным удлинением. Установлено, что обработка паром при 100—120° приводит к снижению удлинения на 5—10% без повышения кратности вытяжки за счет фиксации. Удлинение может быть понижено еще на 10—15% повышением кратности вытяжки при термогидрообработке. Дальнейшее снижение удлинения (до 30—40%) достигается при усадке и сушке волокна на жесткой паковке. Другие методы обработки: горячим воздухом, ИК-лучами, ВЧ-обогрев — не дают положительных результатов. Рассмотрено влияние удлинения штапеля на качество готовых изделий. С. Савина

23446. **Защита полиамидных волокон против действия активного кислорода. Дитмар, Науйокс** (Schutz von Polyamidfasern gegen den Angriff von Aktivsauerstoff. Dithmar K., Naujoks E.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 8, 904—910. Diskuss. 910, 911 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При отбелке полиамидных волокон H_2O_2 наблюдается разрушение волокна. При добавлении определенных кол-в серной, щавелевой, соляной или уксусной к-т или некоторых их солей разрушение волокна при отбелке H_2O_2 не наблюдается. При отбелке H_2O_2 при высоких т-рах (90°) разрушение волокна без добавки защитных в-в может достигнуть после 50 обработок 18—65%. Наиболее эффективным средством оказался «Провентин». Добавление 0,15 *г/л* провентина к отбельной перекисной ванне значительно уменьшает потерю разрывной прочности волокна даже при многократной отбелке при высоких т-рах. Приведены рецептуры отбелки полиамидных волокон с помощью перекисей и даны условия применения различных марок провентина. А. Пакшвер

23447. **Синтетическое полиэфирное волокно терилен. Павлов Н. Д., Козырева З. М.,** Каучук и резина, 1957, № 9, 36—39

Обзор. Библ. 16 назв. В. Д.

23448. **Дальнейшее развитие производства перлона и новые данные о полиэфирном волокне тревира. Еле** (Die weitere Entwicklung des Perlons und neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Polyester-Faser Trevira. Jehle K.), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 4, WT97—WT99 (нем.)

Рассматриваются свойства перлона и факторы, влияющие на его прочность, термостойкость, вытяжку. Описываются свойства немецкого полиэфирного волокна тревира (I) из полиэтилентерефталата. Технич. данные I: уд. в. 1,38, разрывная прочность 7 *г/денье*, удлинение 10—12%, т. пл. 257°, поглощение влаги при 30° и 65% влажности 0,4%. Стойкость I к многократному изгибу (150 000) вдвое меньше, чем у перлона. I предполагают применять в произ-ве рукавов, транспортерных лент, клиновидных ремней и др. М. Хромов

23449. **Проблема качества искусственных белковых волокон. Вроньский** (Zagadnienie jakości sztucznych włókien białkowych. Wroński W.), Przem. chem., 1957, 13, № 4, 199—204 (польск.)

Библ. 19 назв. Z. Łada

23450. **Набухание и растворение волокон. Зоркин** (Quellen und Lösen von Fasern. Sorkin M.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 5, 249—258 (нем.)

Приведены эксперим. данные, характеризующие растворимость и набухание (по центрифугальному методу) различных волокон (В) в воде и ацетоне. Из величин набухания вычислен объем пор в сухом и влажном В (набухание определялось соответственно в ацетоне и в воде). Объем пор на 100 *мл* сухого В колеблется в широких пределах и равняется при определении в ацетоне от 26% для поливинилхлоридного В термовинил до 10% для хлопка и 2% для грилона.

При набухании в воде полученные величины объема пор значительно больше и равны: для хлопка 120—110%, для вискозного и медноаммиачного В ~ 100%, для орлона, перлона и терилена, стеклянного В 10%. А. Пакшвер

23451. **Эксплуатационные свойства целлюлозных волокон, окрашенных в массе. Вебер** (Spinngefärbte Zellulosefasern, vom Verbraucherstandpunkt gesehen. Weber F.), Prakt. Chem., 1957, 8, № 7, 212 (нем.)

При крашении вискозных волокон в массе применяют кубовые красители, фталоцианины, нафтолрот — диазокрасители, азосоединения и графит. Оптимальная величина частиц красителя составляет 0,1—0,5 μ. Светостойкость и прочность выкрасок очень высоки. Рассмотрены светостойкость различных красителей, а также изменение прочности волокон при введении красителей. С. Зеликман

23452. **Сравнительная инфракрасная спектрография коммерческих полиамидных волокон. Бурио** (Spectrographie infra-rouge comparative des fibres polyamidiques commerciales. Bouriot P.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 68, 7—13 (франц.; рез. англ.)

Исследование ИК-спектров в интервале 2—15 μ найлона, перлона и рильсана в виде тонких пленок, полученных из р-ров в HCOOH, дает возможность точно отличить эти волокна друг от друга. С. Савина

23453. **Воспроизводимость измерений степени полимеризации в куприэтилендиамине и набухания вискозного штапеля (Статистическая обработка результатов). Флёри, Рейтцер** (La reproductibilité des mesures de degré de polymérisation dans la cupriéthylènediamine et de gonflement sur la fibranne viscose (Interprétation statistique des résultats). Fleury J. P., Reitzer M. Th.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 68, 15—30 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на воспроизводимость результатов измерения степени полимеризации (СП) и равновесного набухания штапельного волокна. Показано, что разница в результатах по определению СП получается главным образом вследствие колебаний вискозиметрич. измерений. С. Савина

23454. **Количественное определение содержания полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон в их смеси с шерстью, хлопком, штапельным и медноаммиачным волокном. Фризер** (Die quantitative Bestimmung von Polyacrylnitril- und Polyesterfasern neben Wolle, Baumwolle oder Zellwolle und Kupferspinnfaser. Frieser E.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1957, 7, № 9, 623—627 (нем.)

Указаны названия полиакрилонитрильных (ПА) и полиэфирных (ПЭ) волокон, выпускаемых различными фирмами. Методы определения волокон основаны на их различной растворимости в органич. и неорганич. р-рителях. Шерсть растворима в р-рах KOH ПЭ — в нитробензоле, ПА — в конц. фосфорной к-те, гидратцеллюлозные волокна — в смеси HCOOH с $ZnCl_2$. Определены: потеря второго компонента, ошибка определения; показаны преимущества и недостатки указанных методов. С. Зеликман

23455. **Об использовании изделий из хлоринового волокна. Геллер Б. Э.**, Хим. пром-сть, 1957, № 5, 307—308.

Приведены области применения, условия эксплуатации и свойства хлоринового волокна. В. Деревицкая

23456. **Новые смеси волокон в текстильной промышленности. Хейнер** (Neue Textillegierungen. Heiner H.), Kunststoffe- Plastics, 1957, 4, № 1, 57—58 (нем.)

23457. **Снятие электрических зарядов с одежды из синтетических волокон. Серван** (La suppression des effets d'électrisation des vêtements en fibres synthétiques. Servant Claude), Ind. text., 1957, № 849, 603—604 (франц.)

Белье из синтетич. волокон (найлона, орлона) электризуется при носке, вызывая неприятные ощущения. Для снятия зарядов изделия обрабатывают антистатич. средствами, которые не смываются при стирке, напр. Zelec DX, DP фирмы Дюпон и др. С. Савина

23458 П. **Получение смесей полимеров на основе акрилонитрила. Крейг** (Acrylonitrile polymer blends and process of producing them. Craig Alfred B.) [The Chemistrand Corp.]. Пат. США 2749325, 5.06.56

Для получения смеси сополимеров, содержащей в каждом компоненте сополимер на базе акрилонитрила и другого винилового производного и пригодной для формования волокон, готовят смесь мономеров, содержащую ⩾ 85% акрилонитрила, ⩽ 15% другого моноолефина. Эту смесь вносят в водн. эмульсию сополимера, содержащего 20—80 вес.% винилпиридинового производного общей ф-лы $(CH_2{=}CH)-(R)C_5H_3N$, где R—H или алкил, содержащий 1—4 атома C, и 20—80% какого-либо алкилакрилата, алкилметакрилата, винил- или изопропенил производного ароматич. углеводорода, винилиденхлорида, метакрилонитрила, акрилонитрила и проводят полимеризацию в эмульсии сополимера в присутствии водорастворимого перекисного катализатора и прерывают, когда в полимеризацию вступило ⩽ 75% акрилонитрила. Полученный продукт содержит 2—10% первоначального сополимера. Напр., смешивают 50 *г* акрилонитрила и 50 *г* 2-винилпиридина в 125 *мл* воды, содержащей 2 *г* стеарата Na. К смеси добавляют 1 *г* водорастворимого катализатора в 25 *мл* воды. По окончании р-ции неполимеризованный мономер отгоняют, а стойкую эмульсию используют для приготовления смеси полимеров. 187 *мл* этой эмульсии смешивают с 700 *мл* воды и добавляют 285 *г* акрилонитрила, 15 *г* винилацетата и 0,6 *г* тиогликолевой к-ты. Одновременно в смесь вносят р-р 4 *г* $K_2S_2O_8$ в 150 *мл* воды. После окончания р-ции остаток мономеров отгоняют с паром. Готовый полимер после сушки содержит 6% винилпиридина и растворяется в диметилацетамиде. Полученные из таких полимеров волокна лучше окрашиваются. А. Пакшвер

23459 П. **Способ получения формованных изделий из термопластичных полимеров. Крессуэлл** (Verfahren zur Herstellung von geformten Gebilden aus thermoplastischen Polymerisationsprodukten. Cresswell Arthur) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 940670, 22.03.56

Термопластичные полимеры, содержащие >50% акрилонитрила, напр. сополимер 90—95 вес.% акрилонитрила, и 10—5% метилакрилата или акриламида, с мол. в. 15 000—30 000, растворяют в конц. водн. р-рах (~60%-ных) солей с сильно гидратированными ионами, напр. тиоцианата (конц-ия полимера ~7—20%, лучше — 15%), продавливают подогретый до 60—100° р-р через фильеру в водн. осадительную ванну с т-рой ⩽+10° (лучше от —15° до +5°), и волокно вытягивают, преимущественно на >100%, в горячей водн. ванне с т-рой 70—110°. Осажденный продукт в гелеобразном состоянии может быть обработан водн. р-ром смачивателя, напр. полигидроксилсоединений (различных многоатомных спиртов и других OH-содержащих соединений) с конц-ей 10—90%, лучше 30—50%; такая обработка ускоряет и улучшает крашение волокна ацетатными красителями. М. Альбам

23460 П. **Способ получения прядильных растворов из полиакрилонитрила или его сополимеров. Пирот** (Verfahren zur Herstellung von Spinnlösungen

aus Polyacrylnitril bzw. seinen Mischpolymerisaten. Pirot Ernst) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 941683, 19.04.56

Полиакрилонитрил или его сополимеры растворяют в смеси р-рителей, состоящей из нитрила гликолевой к-ты и диэфира общей ф-лы $CH_3(CH_2)_nCO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO(CH_2)_n \cdot CH_3$, где $n=0$—2. В полученных р-рах отсутствует нежелательное гелеобразование, затрудняющее прядение. Напр., 200 *г* полиакрилонитрила с вязкостью по Фикенчери 85 суспендируют в 800 *г* смеси, состоящей из 80 вес.% нитрила гликолевой к-ты и 20 вес.% метилгликольдиацетата при ~15°. При перемешивании включается вакуум для удаления воздуха из дисперсии. Затем смесь в течение 1 часа нагревают до 110—115°, и продолжают перемешивание 1 час при этой т-ре. Полученный р-р применяют для сухого прядения. Нити в 2 ступени подвергают при нагревании вытягиванию в 8—10 раз и получают волокно с равномерным сечением и с высокой прочностью (40 разрывных *км*, при удлинении 7—8%). М. Альбам

23461 П. **Производство синтетического волокна с низкой усадкой. Танияма, Йосиока, Имото** (収縮性少なき合成纖維の製造法. 谷山雅一, 吉岡民雄, 井本立也) [東邦レーヨン株式會社, Хигасикуни рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 5566, 9.08.55

Виниловые волокна формуют в осадительной ванне, содержащей 1—5 *г/л* поверхностноактивного в-ва и мочевиноформальдегидную смолу. Напр., приготавливают при ~20° р-р 1 моля мочевины и 2 молей CH_2O и прибавляют NaOH до pH 8,0, нагревают при 65° 30 мин., при этом pH падает до 6,2. Полученный 37%-ный р-р смолы разбавляют водой до 5%-ной конц-ии и добавляют 1 *г/л* поверхностноактивного в-ва. В приготовленной ванне при т-ре 19° формуют волокно из р-ра поливинилхлорида в тетрагидрофуране. Сформованное волокно сушат теплым воздухом при 90°, а затем при 130° вытягивают. После этого волокно погружают в р-р моющих средств (1 *г/л*, т-ра 80°) на 10 мин., при этом происходит усадка волокна. Ким Хван

23462 П. **Сушка и термообработка волокна из поливинилового спирта с помощью инфракрасных лучей. Сугихара, Тада, Хамада** (ポリビニールアルコール系合成纖維の赤外線に依る乾燥, 熱處理法. 杉原公平, 多田義光, 浜田美治)], 倉敷レイヨン株式會社, Курасики рэйен кабусики кайся]. Японск. пат. 2165, 30.03.55

Из известных методов сушки волокна (В): с помощью теплового воздуха, токов высокой частоты и ИК-лучами, сушка током высокой частоты неудобна тем, что требует дополнительного подогрева В теплым воздухом. Сушка только теплым воздухом продолжительна. Применение ИК-лучей не требует прогрева теплым воздухом, но является продолжительной. Для сокращения времени сушки ИК-лучами в прядильный р-р прибавляют красители, которые окрашивали бы В в черный, голубой, зеленый или красный цвета и обесцвечивались при последующих промывке, ацетилизации и отбелке В. Напр., из 15%-ного р-ра, куда вводят 0,02% красителя, формуют В 100 денье в 30%-ный р-р Na_2SO_4. После прядения В сушат ИК-лучами, а затем ацеталируют в р-ре, содержащем 20% H_2SO_4, 5% CH_2O и 5% Na_2SO_4 при т-ре $\leqslant$ 60°. При этом полностью исчезает окраска. Такая обработка не снижает качество В, а время сушки уменьшается на 45%. Ким Хван

23463 П. **Способ производства матированных волокон, щетины, лент и других изделий из линейных полиамидов** (Process for the production of delustred threads, fibres, bristles, ribbons ond the like from linear polyamides) [Vereingite Glanzstoffabriken A.-G.]. Англ. пат. 733007, 6.07.55

Смешивают линейные полиамиды с полистиролом в кол-ве 0,5—35% от веса полиамида и получают расплав для прядения. Полистирол распределяется в полиамиде в форме микрочастиц. Компоненты можно смешивать при совместном их расплавлении, добавлении одного компонента в расплав другого, смешении двух расплавов при пониженном, нормальном и повышенном атмосферном давлении в инертной среде. Напр., 10 *кг* поликапроамида с мол. в 15 000 и 1,5 *кг* полистирола с мол. в. 180 000 совместно расплавляют. Экструзией получают полимер в форме лент, которые разрезают и формуют волокно из расплава. 10 *кг* полигексаметиленадипамида с мол. в. 16 000 и 1 *кг* полистирола с мол. в. 110 000 совместно расплавляют. Смесь отливается в полосы, которые режут и перерабатывают в штапельное волокно. Полученные волокна обладают высокой эластичностью. Б. Киселев

23464 П. **Вытяжка синтетического волокна из поликапрамида при нагревании. Цуруга, Сэки** (合成ポリカプラミド纖維の加熱延伸法. 鶴田基弘, 關博之) [日本レイヨン 株 式 田 社, Нихон рэйён кабусики кайся]. Японск. пат. 3165, 12.05.55

В отличие от обычного метода вытяжки волокна между двумя роликами с различной окружной скоростью предлагается ввести третий промежуточный ролик с электрич. обогревом. Т-ра этого ролика 40—100°, нагревание его до более высокой т-ры нецелесообразно. Время прохождения нити через промежуточный ролик 0,01—1 сек. Ким Хван

23465 П. **Производство искусственного волокна из вискозы** (Production of artificial rilaments, threads and fibres) [Courtaulds, Ltd]. Англ. пат. 730541, 25.05.55

Вискозное волокно без ориентационной рубашки получается при прядении вискозы в осадительную ванну, содержащую H_2SO_4 и $ZnSO_4$. К вискозе или осадительной ванне добавляют 0,25—12,0 *ммоля* флуоресцеина или его солей, напр. Na-соли. При этом возможно прядение молодых вискоз и получается волокно с уменьшенным набуханием и поглощением воды. А. Пакшвер

См. также: Полиэфиры 23208, 23286—23289. Полиамиды 23295. Др. гетероцепные полимеры 23296. Карбоцепные полимеры 23270, 23278, 23684. Структура волокон 23675, 23687. Анализ ксантогенатов 21230, 21231. Действие на организм CS_2 21954

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

23466. **Транспорт древесины к целлюлозным заводам и методы ее хранения. Клемм** (Pulpwood transportation to the mill and methods of storage. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 33, 46—49 (англ.)

Рассмотрены вопросы транспортировки древесины (Д) из леса к з-дам и хранения на складах, методы транспортировки Д к дефибрерам, вопросы снижения затраты рабочей силы и уменьшения потерь Д при указанных операциях. С. Иванов

23467. **Перспективы производства торговой древесной целлюлозы. Теркотт** (Outlook for market wood pulp. Turcotte Lawson P.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 11, 24—27 (англ.)

Рассмотрено состояние выпуска торговой древесной целлюлозы в США; указаны факторы, влияющие на него. А. Сафьян

23468. **Опыт борьбы с пеной на целлюлозных заводах. Берк** (General mill experience with foam. Bourke A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, **58**, № 6, 146—148 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на пенообразование (pH, сезон работы, вид древесины), приспособления, использующие вакуум для деаэрации массы, пеноуничтожающие реагенты, в том числе спец. эмульсии, полуэмульсии или твердые в-ва, которые лишены недостатков применяемых в качестве пеногасителей керосина и мазута. А. Сафьян

23469. **Производство древесной массы из щепы хвойных пород на предприятии фирмы Диамонд. Отис** (Diamond match applies groundwood-from-chip pulping to softwoods. Otis Bruce), Paper Trade J., 1957, 141, № 7, 36—38 (англ.)

В 1956 г. пущен второй опытный цех, вырабатывающий древесную массу из щепы (Щ). Древесину после окорки рубят в Щ, сортируют Щ и обрабатывают водой или хим. в-вами в открытом бассейне при атмосферном давлении, при нагревании змеевиком. Отсюда Щ непрерывно подают через бункер и электромагнитную ловушку в двухдисковый рафинер Бауэра. Размолотую Щ подают затем на вторую ступень рафинирования. В бассейне размолотую Щ разбавляют водой и направляют через напорный ящик в сортировку Коуэна. Отходы сортирования возвращают на первую ступень размола. Отсортированная тонкая масса (М) проходит центриклинеры и после сгущения поступает в произ-во. М применяют в композиции с обычной древесной массой (ДМ) для бумажного литья. Сопротивление М раздиранию и продавливанию почти равны соответственно показателям обычной ДМ. При обработке Щ щелочью и Na_2SO_3 прочность М и ДМ одинакова, белизна М снижается. С. Иванов

23470. **Руководство по эксплуатации сульфит-целлюлозного завода, разработанное сульфитным комитетом технической секции канадской ассоциации целлюлозной и бумажной промышленности** (Sulphite pulping operating manual, prepared by the Sulphite Committee, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Associatien), Tappi, 1957, 40, № 4, A14, A16, A18, A22, A24, A26, A28, A30, A32, A34, A36, A40, A42, A44, A46, A48, A50, A52, A54, A58, A60, A62, A64, A66, A68, A70, A72 (англ.)

Руководство составлено для ознакомления рабочих и техников, начинающих работу в сульфит-целлюлозном произ-ве, с основными процессами и оборудованием этого произ-ва, расстановкой рабочих на отдельных участках и их обязанностями, с правилами по технике безопасности и т. п. Приведены самые общие сведения о процессе: о подготовке древесины, приготовлении щепы, сырой и варочной к-ты, варке, промывке, сортировании, отбелке, обезвоживании и сушке целлюлозы, а также по контролю произ-ва. М. Э.

23471. **Нейтральная сульфитная варка целлюлозы при повышенном возврате. Чераджоли, Келлер, Чидестер** (Cellulose al solfito neutro a resa elevata. Ceragioli G., Keller E. L., Chidester G. H), Ind. carta, 1956, 10, № 11, 125—132 (итал.)

Проведены опыты варки древесины ели, осины и дуба в нейтр. или слабокислом щелоке при повышенном возврате, достигавшем 75%. Для осины при возврате 51% расходовали на 1 *т* целлюлозы (Ц) 678 *кг* Na_2CO_3 и 178 *кг* S, и варка при 180° продолжалась 7 час.; при возврате 74% расходовали реактивов соответственно 144 и 29 *кг*, при длительности варки при той же т-ре 12 мин. При варке со слабокислым щелоком механич. качества Ц заметно понижались в сравнении с применением нейтр. щелока при том же проценте возврата. Прочность сырой Ц из ели, дуба и осины возрастала с уменьшением возврата. Оптич. качества сырой и отбеленной Ц с уменьшением возврата заметно повышались, а расход Cl на отбеливание падал. Таким образом повышенный расход реактивов и древесины при длительной варке компенсируется сокращением расхода Cl и повышением механич. и оптич. качеств Ц. З. Бобырь

23472. **Непрерывное производство целлюлозы на бумажной фабрике Канзаки. Гудуин** (Kanzaki paper mill Ltd. installs continuous pulp mill. Goodwin R. G.), Tappi, 1956, 39, № 7, A187—A189 (англ.)

Пущена в эксплуатацию первая в Японии установка (У) непрерывного производства полуцеллюлозы I из лиственных пород. У имеет производительность 35—40 *т/сутки*, состоит из винтового питателя, четырех варочных труб и разгрузчика. Сваренную массу (М) выдувают в циклон, передают шнеком на конвейер и далее масса последовательно проходит дисковые рафинеры, бассейн, вакуум-фильтры, центробежные сортировки и 3-ступенчатые центриклинеры. Процесс непрерывно контролируется автоматически. Варку проводят смесью Na_2SO_3 и Na_2CO_3 (5 : 1) при давл. 12 *ати* и 186—188° при длительности варочного цикла 40—45 мин. Расход щелочи 16,5%. Выход небеленой I 70—73%, беленой — 55% при белизне 83—84%. В смеси с 70% сульфитной хвойной целлюлозы после совместной 3-ступенчатой отбелки I идет для выработки высокосортных печатных, писчих и меловых бумаг. Бумага отличается прочностью, хорошим просветом, малой прозрачностью, хорошо удерживает наполнители. С. Иванов

23473. **Исследование гемицеллюлоз, удаляемых при нейтральной сульфитной полухимической варке осины. Куик** (A study of hemicellulose removed during a neutral sulphite semichemical cook of aspenwood. Quick Robert H.), Tappi, 1956, 39, № 6, 357—366 (англ.)

В начальных стадиях варки (В) осаждаемые из щелока (Щ) гемицеллюлозы (ГЦ) составляют 32% (из которых 60% типа полиуронидов) от общего кол-ва углеводов (I) и лигнина (II), содержащихся в древесине (Д), к концу В ~80% (из них 18% типа полиуронидов). При В удаляется ~ 42% ГЦ, растворимых в 5%-ном р-ре KOH (ГЦ-5), и ~ 23% ГЦ, растворимых в 16%-ном KOH (ГЦ-16), 7% устойчивой к щелочи целлюлозы (УЩЦ) (~ 18% от кол-ва I в Д) и ~ 43% всего II, содержащегося в Д; большая часть I и ГЦ-5 выделяются в интервале 90—180 мин. В процессе В средняя степень полимеризации (СП) ГЦ-5 слегка повышается, СП ГЦ-16 немного понижается, СП УЩЦ заметно увеличивается и увеличивается вязкость ГЦ, осаждаемой из Щ. Вначале В состав сахаров гидролизата Щ не одинаков с составом сахаров гидролизатов ГЦ-5 и ГЦ-16, но сближается с ним в процессе В. Изменение состава сахаров в гидролизатах устойчивой к щелочи целлюлозы в процессе В указывает на более тесную связь полисахаридов, содержащих галактозу, арабинозу и рамнозу, с II, а содержащих маннозу и частично ксилозу с устойчивой к щелочи целлюлозой. Почти одинаковое поведение I и ГЦ-5 в процессе В приводит к предположению о тесной связи I с ксиланом, из которого главным образом состоит ГЦ-5. Наблюдаемые СП указывают на малую вероятность разрушения коротких цепей в процессе В, но если оно происходит, то скорость их разрушения не более скорости извлечения из Д полисахаридов с длинными цепями. Свободные сахара, содержащиеся в Д, в указанных условиях варки разрушаются. Ю. Вендельштейн

23474. **Отбелка. I. Хлорирование целлюлозы. Грангард** (Bleaching I. The chlorination of pulp. Grangaard H.), Tappi, 1956, 39, № 5, 270—276 (англ.)

Установлено, что при хлорировании целлюлозы (Ц) избытком Cl расход Cl на р-цию окисления составляет, приблизительно, 40—70% от его общего потребления. При хлорировании сульфатной и сульфитной Ц с не-

высокими перманганатными числами кол-во израсходованного Cl находится в пределах р-ции окисления. Полагают, что растворимость лигнина в процессе хлорирования Ц связана с его окислением, а не с р-циями замещения, и что самый процесс хлорирования по существу представляет собой хлорирование лигнина, а не хлорирование Ц.

Л. Михеева

23475. **Новая 300-тонная отбельная установка корпорации Кроун Целлербах. Сконс** (Crown Zellerbach's new 300-ton bleach plant. Sconce Robert), Paper Mill News, 1957, **80**, № 35, 4—5 (англ.)

На одной из крупнейших в мире бумажных ф-к фирмы Кроун-Целлербах (в Камасе, штат Вашингтон) пущена в ход установка для отбеливания крафтцеллюлозы производительностью 300 *т* в сутки.

Г. Брахман

23476. **О растворах комплекса Fe-винная кислота-Na с повышенной способностью растворения целлюлозы и их применение для определения средней степени полимеризации и распределения длины цепей. Яйме, Бергман** (Über Eisen-Weinsäure-Natrium-Komplex-(EWNN)-Lösungen von erhöhter Lösekraft für Cellulose und ihr Einsatz zur Messung des Durchschnitts — Polymerisationsgrades (DP) und der Kettenlängenverteilung. Jayme Georg, Bergmann Werner), Das Papier, 1957, **11**, № 13-14, 280—287 (нем.; рез. англ., франц.)

При применении комплекса Fe-винная к-та-Na (К) для растворения целлюлозы (II) со средней степенью полимеризации (ССП) ~1900 найдено, что Ц с более высокой ССП также образует однородные р-ры в К при условии двухступенчатого растворения Ц: предварительного суспендирования Ц в более слабом р-ре К с последующим добавлением более конц. р-ра К. Получаемые р-ры устойчивы к O_2 воздуха, вязкость (В) их не меняется в течение 4 дней. Первый р-р содержит (в *л*) 300 *г* К, 1,0 н. NaOH (свободного) и 35 *г* свободного тартрата Na, второй р-р — 480 *г* К, 3,0 н. свободного NaOH и 25 *г* свободного тартрата. Описана методика определения В, приведены ф-лы для вычисления В и таблицы со значениями уд., приведенной и характеристич. В для 11 образцов Ц с ССП от 273 до 2802. Показана возможность применения указанных р-ров Ц для ее фракционированного осаждения глицерином или его смесью с водой (1 : 1). Выделены 6 фракций Ц с ССП 600 при общем выходе Ц 97%.

Н. Эвергетова

23477. **Исследование реакции кислотных групп целлюлозы с основанием кристаллвиолета. Ребек, Клаус, Баумгартнер** (Untersuchung der Reaktion der sauren Gruppen in der Cellulose mit der Kristallviolettbase. Rebek Marius, Klaus Kurt, Baumgartner Hans), Das Papier, 1956, **10**, № 5-6, 91—97 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучена возможность применения основания кристаллвиолета (I) для исследования реакционной способности древесных целлюлоз (Ц) и хлопка. Выбор I в качестве реактива обоснован превращением псевдооснования в I только группами с определенной миним. кислотностью, возможностью определять свободные COOH, наряду с этерифицированными и ангидридизированными, проведением р-ции в безводн. среде, следовательно исключением влияния гидролиза под действием щелочей, извлекаемых из стекла. В качестве р-рителя выбран бзл., колич. определение I проводили микрометодом Кьельдаля: баланс N в Ц исходной, окрашенной, в Ц после окрашивания и вымывания I спиртом и в экстакте I сходился удовлетворительно. Из окрашенной Ц I вымывали спиртом. Найдены оптимальные условия времени и кол-ва I при обработке им Ц. Состав образца Ц: α-Ц 84,2%, степень полимеризации 908, зола (карбонаты) 0,357%, степень размола 13° ШР, лигнин отсутствовал. Показана возможность применения метода для образцов Ц с разным содержанием золы. Для выяснения возможности определения кислотных групп в инклюдированной Ц исходный образец Ц обрабатывали 10%-ной CH_3COOH, воду и CH_3COOH удаляли ацетоном, последний вытесняли бзл. Определение кислотных групп в таком препарате Ц с помощью I хорошо совпало с определением методом Вебера ($BaCl_2$).

Ю. Вендельштейн

23478. **Изучение фосфорнокислых эфиров целлюлозы. I. Получение фосфорнокислых эфиров целлюлозы путем обработки целлюлозы мочевиной и фосфорной кислотой. Кацуура, Нонака. II. Термостойкость фосфорнокислых эфиров целлюлозы. Кацуура** (リン酸纖維素の研究. 第 1 報. 尿素, リン酸によるリン酸纖維素の製造. 勝浦嘉久次, 野中茂男. 第 2 報. リン酸纖維素の熱安定性. 勝浦嘉久次), **纖維學會誌**, Сенъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan., 1957, **13**, № 1, 24—30 (японск.; рез. англ.)

1. Изучено влияние молярного соотношения между мочевиной (I) и фосфорной к-той (II), давления, т-ры и продолжительности предварительной сушки на процесс этерификации целлюлозы (Ц) фосфорной к-той. При оптимальном соотношении I : II получаются фосфорокислые эфиры целлюлозы (ФЭЦ) высокой степени этерификации. При постоянном соотношении между I и II более высокая т-ра и меньшая продолжительность р-ции способствуют меньшей деструкции и большей реакционной способности Ц. Скорость р-ции мала и при трехкратной этерификации были получены ФЭЦ, содержащие только 9,03% связанного фосфора в виде двухосновной эфирной группы. Полученные образцы ФЭЦ нерастворимы в воде и разбавленных водн. р-рах NaOH и имеют волокнистую структуру. Присутствие поперечных связей не установлено. Разложение аммонийной соли ФЭЦ при нагревании происходит значительно медленнее, чем термическое разложение Ц. Хотя ФЭЦ обугливается при непосредственном введении его в пламя, но горение прекращается после удаления ФЭЦ из пламени. Термостойкость тем выше, чем выше степень этерификации ФЭЦ.

2. При равной степени этерификации ФЭЦ, обладающие наибольшим мол. весом, имеют более высокую термостойкость. Аммонийная соль ФЭЦ обладает большей термостойкостью, чем Na-соль.

Ю. Васильев

23479. **О мокром сжигании органических веществ посредством йодной кислоты. Характеристика продуктов окислительного расщепления целлюлозы. Клейнерт, Винкор** (Zur Kenntnis der Naßverbrennung organischer Substanzen mittels Jodsäure. Ein Beitrag zur Charakterisierung von Produkten der oxydativen Celluloseabbaues. Kleinert Theodor N., Wincor Wilhelm), Holzforschung, 1956, **10**, № 3, 80—82 (нем.; рез. англ.)

Описан простой метод определения степени окисления окисленных целлюлоз (Ц) мокрым сжиганием посредством смеси йодата калия с серной к-той. Установлено, что в древесной Ц γ-целлюлоза обладает более высокой степенью окисления, чем β-целлюлоза. При предсозревании щел. Ц происходит дополнительное окисление растворимой в щелочи частиц Ц.

В. Высотская

23480. **Изучение лигнина и родственных продуктов. XI. Дальнейшие исследования по выделению соединений из окисленных смесей лигнина методом хроматографии. Перл, Бейер** (Studies on lignin and related products. XI. Further studies on the isolation of compounds from lignin oxidation mixtures by chromatographic techniques. Pearl Irwin A.,

Beyer Donald L.), Tappi, 1956, 39, № 3, 171—177 (англ.)

При окислении окисью меди в щел. среде сульфитного щелока (I), предварительно обработанного бихроматом натрия в смеси с H_2SO_4, получено 24 продукта, выделенных из эфирного экстракта. Хроматографически идентифицированы: ванилин, ванилиновая к-та, 5-карбоксиванилин, 5-карбоксиванилиновая к-та, ацетованилон. Структура остальных не определена. Аналогичные продукты примерно в равных соотношениях выделены и из необработанного I. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 36033. М. Чудаков

23481. **О щелочном разложении лигносульфокислот из ДГП Фрейденберга и нативного лигнина Браунса.** Крацль, Хофбауэр (Über den alkalischen Abbau von Ligninsulfosäuren aus Freudenbergs DHP und Brauns Nativ-Lignin. Kratzl K., Hofbauer G.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 5, 617—624 (нем.)

Для обнаружения сходства между препаратами ДГП (дегидрополимеризат по Фрейденбергу, полученный энзиматич. дегидрированием кониферилового спирта), нативным лигнином Браунса (БНЛ) и лигносульфокислотой, полученной сульфитной варкой еловой древесины, применялась характерная р-ция щел. расщепления сульфированных продуктов (ДГП и БНЛ) с выделением ванилина + ацетальдегид и ацетованилона + формальдегид. При щел. обработке сульфированного и несульфированного ДГП образуются ацетальдегид и ванилин, ацетованилон и формальдегид примерно в таких же кол-вах, как при соответствующей обработке сульфированного и несульфированного БНЛ. После сульфирования выход указанных продуктов повышается в несколько раз. Таким путем установлено сходство между БНЛ и ДГП. М. Чудаков

23482. **О кислотных группах лигнинов.** Линдберг, Экман (On the acidic groups of lignins. Lindberg J. J., Ekman K. H.), Suomen kem., 1956, 29, № 2, B20—B22 (англ.)

Сопоставлены методы определения слабых (фенольного характера) и сильных (карбосильных) кислотных групп с помощью ацетата Ca (метод A) и потенциометрич. титрованием (метод B) в различных лигнинах (I): в NaOH-I, дигорированном при 100°, в сульфатном I, дигидрированном при 100°, в технич. сульфатном I, осажденном HCl, в I Вильштеттера (HCl) и в I, обработанном тиогликолевой к-той (II). Результаты по методам A и B хорошо совпадали. Показано, что взаимодействие реагентов в методе A связано с истинным ионообменом кислотных групп, а не физ. адсорбцией. При прямом титровании водно-спирт. р-ра II происходило резкое изменение pH в эквивалентной точке. У исследованных I эта точка была мало или совсем не выражена, что указывает на различие сильно кислотных групп в II с таковыми в I. Сильно кислотные группы во всех исследованных I имели карбоксильный характер и приблизительно одинаковую силу. Ю. В.

23483. **Производство чистых органических продуктов из отходов целлюлозного производства.** Перл (Manufacture of pure organic chemicals from chemical pulping wastes. Pearl Irwin A.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 12, 505—507 (англ.)

Отходы произ-ва целлюлозы (Ц) рассматриваются как дешевое сырье, которое может частично заменить природные уголь и нефть для хим. пром-сти органич. в-в. Отработанные щелока щел. варки Ц являются источником получения сахариновой к-ты — полупродукта произ-ва деоксирибозы и нуклеиновых к-т и таллового масла (ТМ), состоящего из фракции ~45% смоляных к-т (ФСК), фракции ~45% жирных к-т (ФЖК) и ~10% нейтр. в-в. Из ФСК выделяют индивидуальные СК или используют ФСК для синтеза эфиров СК, полимерных абиетиновых к-т, гидрированной канифоли, дегидро- и тетрагидроабиетиновых к-т, смеси жирных ненасыщ. C_{18}-кислот типа высыхающих масел, превращаемых гидрогенизацией в стеариновую к-ту и ее новые производные (хлориды, амиды, нитрилы и т. п.). Из ФЖК могут быть получены заменители технич. жиров. Неомыляемую фракцию ТМ используют для получения стериноподобных в-в типа витаминов или гормонов. Углеводные компоненты сульфитных щелоков (СЩ) перерабатывают в спирт, молочную к-ту, ацетон, бутанол, уксусную к-ту, глицерин, кормовые дрожжи. Проблема загрязнения водоемов СЩ частично разрешается заменой Ca-щелочи магниевой, что дает возможность сжиганием СЩ регенерировать SO_2 и Mg-основание. Из СЩ получают ваниллин, гваякол, ацетованиллон, сиринговый альдегид и сиринговую к-ту, 5-карбоксиваниллин, ваниллил и большое число производных гваякола и сирингового радикала. Из СЩ от переработки хемлока экстракцией несмешивающимися с водой р-рителями выделяют продукт конидендрин, диметилированием которого получают ценный антиокислитель для жиров, масел и других материалов. Прямым окислением Л может быть получена в значительном выходе ваниллиновая к-та, используемая для синтеза ее производных, напр., этилваниллата, пригодного для консервирования пищевых продуктов и применяемого как медицинское средство против грибных инфекций кожи и других микозов. Из конденсата газов при крафт-варке хвойных выделяют сульфатный скипидар в кол-ве ~10 кг на 1 *т* Ц, большая часть которого состоит из *n*-цимола и небольших кол-в дипентенов, борнеола и сесквитерпенов. *n*-Цимол может быть в промышленном масштабе превращен в куминовую к-ту, диметилтолилкарбинол, метилацетофенон и метилстирол. Л. Михеева

23484. **Опыты в Ковингтоне варки целлюлозы в непрерывно действующих аппаратах.** Лавинг (Covington's experience with continuous pulpers. Loving James M.), Paper Mill News, 1956, 79, № 12, 48, 52; Paper Ind., 1956, 37, № 10, 933, 942 (англ.)

Установка для непрерывной варки твердой древесины для получения целлюлозы состоит из реакционной камеры в виде двух труб диам. 1016 *мм*, длиной каждая 9150 *мм* и питателя типа ротационного вентиля. Продолжительность варочного цикла — 21 мин. Из реакционной камеры щепу транспортируют винтом диам. 305 *мм* к дефибратору, из которого массу выдувают в сцежу и далее обрабатывают на 2 рафинерах Сатерланда с диам. дисков 1220 *мм* до получения массы жирностью 750 *см*³ канадских единиц. Производительность установки 4 *т/час*. Выход целлюлозы составляет 75% к абсолютно сухой древесине. Расход энергии на рафинирование — 16 *л. с.* на 1 *т* бумаги на бумфабрике и ~2 *л. с.* на 1 *т* на целлюлозном з-де. Расход хим. в-в — 6,75% Na_2O к воздушно-сухой целлюлозе. Описаны конструктивные особенности реакционных камер и питателей первых типов установок. А. Сафьян

23485. **Выбор привода для рубильной машины.** Осборн (The selection of chipper drives. Osborne M. I.), Tappi, 1955, 38, № 7, 424—429 (англ.)

Приведены данные и ф-лы для расчета и выбора привода (П) к рубильной машине (РМ). Максимально-возможная загрузка РМ обеспечивает нормальную работу привода. На работу П оказывают влияние угол наклона и острота ножей, наличие и

форма фаски, вид древесины и содержание в ней влаги, размеры баланса и щепы и т. п. П с ременной передачей обеспечивает более нормальную работу РМ, чем установка мотора на валу машины. М. Б.

23486. **Причины порчи влажных сукон. Фолц** (Why wet felts deteriorate. Foltz Thomas R.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 8, 98, 100, 109, 114 (англ.)

Рассмотрены факторы, обусловливающие продолжительность службы сукон (С) (влияние щелочей, к-т, окислительных и восстановительных средств, микробиологич. воздействий и механич. факторов). Приведены данные о влиянии на загрязнение С различных добавок в роллы, а также описаны причины изменения С от действия т-ры. Для увеличения срока службы С предложены мероприятия по хранению С и уходу за ними. А. Сафьян

23487. **Модификация метода Кюршнер — Хоффера для серийных определений содержания целлюлозы в древесине и однолетних растениях. Шорнинг, Якопян** (Über eine modifizierte Kürschner-Hoffer-Methode zur Durchführung von Serienbestimmungen des Cellulose-Gehalts in Hölzern (vorzugsweise Pappelholz) und in Einjahrespflanzen. Shorning Paul, Jacopian Vazgen), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, 7, № 5, 193—199 (нем.; рез русск., англ.)

Авторы излагают результаты своих опытов по разработке сходной с методом Красовской и Никитина модификации метода Кюшнер — Хоффера для быстрого макро- и полумикроопределения содержания целлюлозы, практически примененного ими к тополевой, буковой, ивовой и еловой древесине и соломе. Г. Брахман

23488. **Растворимость двуокиси серы в воде и серной кислоте. Паркисон** (The solubility of sulphur dioxide in water and sulphuric acid. Parkison Robert V.), Tappi, 1956, 39, № 7, 517—519 (англ.)

Исследована растворимость SO_2 (I) в воде и р-рах H_2SO_4 с целью выявления возможности регенерации I из дымовых газов печи для сжигания отработанного щелока. Определение равновесной растворимости I проводилось в спец. приборе путем применения динамич. метода с барботированием газа через жидкость. Приведены данные растворимости I при различном парц. давлении при 10, 21 и 32°. А. Сафьян

23489. **Определение потери соды в известковом шламе. Лариви** (Determination of soda loss in lime mud. Larivee J. W.), Tappi, 1956, 39, № 1, A140—A141 (англ.)

К 40 *г* исследуемого шлама добавляют холодную воду по 20 *мл* на каждый *г* навески, размешивают в течение 1 часа. В 100 *мл* фильтрата титрованием 0,1 н. HCl определяют общую щелочность; в 25 *мл* фильтрата определяют CaO титрованием р-ром Nalco versenate; результаты выражают в Na_2O и, вычитая из общей щелочности, находят истинное содержание Na_2O. Длительность анализа 10 мин. Г. Брахман

23490. **Пропитывание и заделка волокон целлюлозы в препараты для электронной микроскопии. Асунмаа** (Impregnation and embedding of cellulose fibres for electron microscopy. Asunmaa Saara), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 15, 527—530 (англ.; рез. шведск., нем.)

Описан метод приготовления препаратов из пропитанных металлом и высушенных волокон целлюлозы для электронной микроскопии. Предварительная обработка бензолом высушенного волокна (с целью разрыхления структуры) способствует равномерному проникновению мономера бутилметакрилата, затем достигают полимеризации обычными методами. Доступные в морфологич. отношении части клеточной стенки изображаются на снимках как обогащенные металлом участки. Библ. 30 назв. В. Высотская

23491. **Процесс сортирования волокнистых суспензий. I. Стенберг, Кубат** (Sortieren von Faserstoffsuspensionen. I. Steenberg Börje, Kubát Josef), Das Papier, 1956, 10, № 5-6, 83—88 (нем.; рез. англ., франц.)

Процесс излагается с учетом особенностей сортирования волокнистой массы различной конц-ии. Рассмотрено равновесное состояние при работе сортировок, освещена роль движения обратного потока частиц суспензии. Приведенные теоретич. данные и расчетные ф-лы сопоставлены с результатами практич. работы сортировок. М. Б.

23492. **Рентабельность самостоятельной регулировки плотности массы. Михальский** (Die Rentabilität einer selbsttätigen Stoffdichten-Einregulierung. Michalski Paul), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 6, 139 (нем.)

Дан примерный расчет экономич. эффекта установки в бумажном произ-ве осцилляторного автоматич. регулятора плотности бумажной массы, обеспечивающего постоянство веса единицы поверхности готовой бумаги с точностью $\pm 3\%$, что иллюстрируется диаграммой материального баланса. Г. Брахман

23493. **Изучение способа определения кривой коэффициента сопротивления при обезвоживании с помощью регистровых вальцев. Мейер** (Studie zur Bestimmung des Stoffbahn-Widerstandskoeffizienten bei Entwässerung durch Registerwalzen. Meyer Heribert), Das Papier, 1956, 10, № 13-14, 295—300 (нем.; рез. англ., франц.)

Дается новое ур-ние для динамики обезвоживания и освещается проблема потока между сеткой и вальцами. Получаемое соотношение для распределения давления приводит к не имеющему размерности выражению относительно зависимости между максим. разностью давлений и коэф. сопротивления. Измерение максим. разности давлений, обезвоживания и общей толщины пути, в зависимости от скорости и радиуса регистрового вала, позволяет определить коэф. сопротивления с помощью показательной диаграммы. Г. Брахман

23494. **Ключ для идентификации наиболее важных волокон в бумажном производстве Индии. Дешпанде** (A key for the identification of important paper-making fibres of India. Deshpande P. R.), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 1, 55—60 (англ.)

Приведен ключ для определения природы волокон, используемых для целлюлозы (Ц) и бумаги (Б), имеющий 3 раздела: 1) волокна злаков, 2) древесные волокна и 3) недревесные растительные волокна и хлопок. Описана методика подготовки проб Ц и Б для микроскопич. исследования. С. Иванов

23495. **Изучение связей между волокнами в бумажном листе посредством электронного микроскопа. Яйме, Хунгер** (Die Faser-zu-Faser-Bindung des Papierblattgefüges im elektronenoptischen Bild. Jayme Georg, Hunger Günther), Das Papier, 1957, 11, № 7-8, 140—145 (нем.)

Показано, что в древесном волокне (сосны и пихты), построенном из микрофибрилл (М) целлюлозы (Ц) со средним диам. 250 Å, лигнина (I), гемицеллюлоз (II), пектина (III) и других аморфных в-в, при удалении в процессе варки I, II, III OH-группы полисахаридных цепей во влажной Ц замещаются водой, при последующей сушке образуются H-мостики — происходит ороговение волокна Ц и тонких пластинок (П) фибрилл между волокнами. В сосновой сульфатной Ц эти П образуются при щел. варке из первичных клеточных стенок, состоящих из крестообразно пере-

плетенных М, при сушке легче поддающихся ороговению, чем параллельно расположенные М вторичной стенки. При кратковременном помоле П разрушаются, уменьшается активная поверхность схватывания и число двойных перегибов в изготовляемом листе понижается. Суспендирование в воде волокон листа Ц необратимо разрушает ороговевшие участки связей между волокнами и уменьшает прочность вновь образуемого листа. Размол с образованием новых М из волокон способствует образованию новых мест схватывания, но ранее ороговевшие М уменьшают способность поверхности к схватыванию. Ю. Вендельштейн

23496. **Обзор методов машинного покрытия. Бут** (A survey of machine coating methods. Booth G. L.), Tappi, 1956, 39, № 12, 846—850 (англ.)

Обзор патентов по вопросу покрытия бумаги на бумажной машине. Описание и графич. изображение принципов различных методов нанесения покрытий.

А. Сафьян

23497. **Влияние бумаги на высыхание офсетных красок.**— (Der Einfluß des Papiers auf das Trocknen von Offsetfarben.—), Allgem. Papier-Rundschau, 1956, № 17, 917—919 (нем.)

На 3-м Международном конгрессе исследовательских институтов в области печатного дела рассматривался вопрос о влиянии кислотности бумаги (pH) на скорость высыхания офсетных красок. Показано, что pH 5—4,8 является критич. границей, ниже которой (т. е. при возрастании кислотности бумаги) продолжительность высыхания круто возрастает. Исследовано влияние добавления в бумагу, изготовленную из смеси сульфитцеллюлозы с 0—35% эспарто, различных кол-в разб. H_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $CoSO_4$ и канифоли, а также роль влажности бумаги при высыхании печатных красок.

Г. Брахман

23498. **Передача тепла при сушке бумаги на янки-цилиндре. Браунс, Янссон** (Heat transmission in the drying of paper on a yankee cylinder. Brauns O., Jansson A. L.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 17, 621—631 (англ.; рез. шведск., нем.)

Передачу тепла от пара к свободной поверхности бумаги (Б) через стенку сушильного цилиндра (СЦ) на самосъемочной бумагоделательной машине исследовали определением с помощью термоэлементов изменений т-ры Б и стенки СЦ (на различной глубине) при движении Б за один оборот СЦ. Установлено падение т-ры в разных точках стенки СЦ и определены численные значения коэф. теплопередачи и теплоотдачи.

С. Иванов

23499. **Затруднения, возникающие в сушильной части бумажной машины. Лайонс** (Trouble shooting in the dryer section. Lyons C. J.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 3, 262—265 (англ.)

Рассматриваются причины затруднений в процессе сушки бумаги при удалении конденсата из сушильных цилиндров бумажных машин (БМ). Отмечено влияние на нормальную работу сушильной части БМ перепада давления пара в сушильных цилиндрах, забивания отверстий сифонных трубок, изменений уровня конденсата в ресиверах и сепараторах. Анализируются затруднения, вызываемые применением перегретого пара, и нарушения, не зависящие непосредственно от сушильной части БМ.

С. Иванов

23500. **Роль микробиологии при производстве бумаги и картона. Хьюз** (Microbiology in the paper and board making industry. Hughes R. L.), World's Paper Trade Rev., 1957, 147, № 24, 1964, 1966, 1975, 1977—1978, 1980 (англ.)

Приведены характеристики микроорганизмов — вредителей бумажного произ-ва и условия, способствующие их развитию. Отмечена необходимость микробиологич. исследования и контроля сырья и воды, поступающих в произ-во; описаны методы борьбы с развитием микроорганизмов (применение антисептиков).

А. Сафьян

23501. **Пергамин и жиронепроницаемость. Надзаро** (Glassine and greaseproof. Nazzaro Ralph T.), Tappi, 1956, 39, № 8, A22, A24, A26, A28, A30, A32 (англ.)

Описаны способ произ-ва пергамина и его основные качеств. характеристики; рассмотрены покрывающие материалы (включающие производные природного и синтетич. каучука, циклизованный каучук, сополимеры бутадиенстирола, поли- и сополимеры винилиденхлорида и др.), наносимые на поверхность пергамина с целью придания ему ряда ценных свойств: водо-, газо-, жиронепроницаемости и т. п.

А. Сафьян

23502. **Использование восков и новых плавящихся при нагревании смол при производстве упаковочных материалов. Эггар** (How waxes — and new hot melt resins — are used in packaging. Eggar P. G.), Packag. Rev., 1957, 77, № 132, 53—54 (англ.)

Рассмотрено применение различных видов воска, синтетич. смол и термопластич. материалов при изготовлении упаковочной бумаги и упаковочной тары в аспекте зависимости развития технологии произ-ва упаковочных материалов от внедрения новых хим. в-в.

А. Сафьян

23503. **Прозрачность и пластичность — ценное сочетание. Надзаро** (Glassine and plastics — a winning combination. Nazzaro Ralph), Paper, Film and Foil Converter, 1956, 30, N 7, 17—21 (англ.)

Применение пластич. материалов в произ-ве прозрачных и жиронепроницаемых бумаг (Б) быстро растет. Пластифицирования Б и сообщения ей гибкости и растяжимости достигают нанесением поверхностных покрытий, парафинированием и ламинированием. Для придания указанных свойств Б и для сообщения ей паро- и водонепроницаемости, теплоизолирующих свойств, блеска, сопротивления действию истирания, хим. инертности и влагопрочности применяют покрытия из нитроцеллюлозы, производных природного и синтетич. каучука, виниловых смол, сополимеров винилиденхлорида, бутадиенстирола, полиамидов и др. Смолы могут быть пластифицированы или могут содержать растворимые пластификаторы, иногда усиливаемые небольшим кол-вом воска. Рассмотрены методы нанесения покрытий — нанесение в расплавленном виде при нагреве, в виде р-ра и в виде дисперсии.

С. Иванов

23504. **Новое понятие в проклейке бумаги — жироотталкивающая проклейка. Эрнлунд** (A new concept in paper sizing-oil repellent size. Ernlund John H.), Tappi, 1957, 40, № 3, A90, A92 — A94, A96, A102, A104, A106 (англ.)

Показана способность фтористых соединений, осажденных на поверхности бумаги (Б), препятствовать прохождению органич. жидкостей (р-рителей и масел). Применяется новое хим. соединение «Scotchgard» (I) — хромовый комплекс фторированной карбоновой к-ты, изготовляемый для продажи фирмой Minnesota Mining and Manufacturing Co. Р-р I в изопропиловом спирте наносят на Б или картон непосредственно на бумагоделательной машине с использованием существующего для обычной поверхностной проклейки оборудования и технологич. процесса. Приведены данные о влиянии на жиронепроницаемость Б ряда факторов, напр. тонкости измельчения массы, добавления других хим. в-в (наполнителей, влагоустойчивых смол, гидрофильных коллоидов). Новый вид проклейки, применяемый для получения жиронепроницаемой упаковочной Б, способствует также закреплению

органич. жидкостей на поверхности Б при ее покрытии. А. Сафьян

23505. Пластические покрытия и пленки для бумажной промышленности. Хелмс (Plastic coatings and films for the paper industry. Helms J. F.), Tappi, 1956, 39, № 8, A14, A16, A18, A20, A22 (англ.)

Отмечена важность комбинирования пластиков (П) с бумагой для получения упаковочного материала и приведены основные требования, предъявляемые к П при изготовлении упаковочных материалов для пищевых продуктов. Даны характеристики применяемых П в различных их модификациях. А. Сафьян

23506. Обработка бумажной массы поливинилацетатом. Часть I. Изучение удерживающей способности бумажной массы. Бхаргава, Рейтер, Станнетт (The internal treatment of paper with polyvinyl acetate. Part 1. Retention studies. Bhargava R. L., Reiter R. W., Stannett V.), Tappi, 1957, 40, № 5, 338—341 (англ.)

Применение поливинилацетатной эмульсии (Э) улучшает прочность, жироводонепроницаемость и долговечность бумаги. Удержание Э бумагой повышается при добавлении эмульгаторов при обработке целлюлозы щелочью перед добавлением квасцов (повышение pH). Приведен цифровой и графич. материал по исследованию удерживающей способности бумажной массы по отношению к Э в зависимости от различных факторов. А. Сафьян

23507. Факторы, влияющие на текучесть материалов, применяемых при покрытии бумаги. Чейс, Горем (Some of the variables affecting the flow properties of paper coating colors. Chase R. C., Gorham J. F.), Tappi, 1956, 39, № 8, 545—548 (англ.)

Обзор. Рассмотрено влияние бумаги-основы, сорта глины, размера частиц, диаметра и твердости покрывающих роллов и дана оценка вискозиметров, применяемых для контроля покрытий. А. Сафьян

23508. «Схватывающий момент» клеящих веществ. Долль (Das Anzugsmoment bei Klebstoffen. Doll H.), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 10, 495—497 (нем.)

Приведены факторы, влияющие на величину «схватывающего момента» клеящих в-в в произ-ве бумаги. Ю. В.

23509. Связывающие акриловые эмульсии, применяемые для поверхностных покрытий бумаги и картона. Мак-Лафлин, Шуккер (Acrylic emulsion binders in paper and paperboard coatings. McLaughlin P. J., Schucker F. L.), Tappi, 1957, 40, № 3, 146—151 (англ.)

Новые марки связывающих акриловых эмульсий Rhoplex B-15 и B-60K, равноценные казеину (I) и α-протеину (II), могут применяться для поверхностных покрытий бумаги и картона, даже при использовании их под печать высококлейкими красками. Эмульсии могут быть использованы вместе с I и II без ущерба их покрывающей способности для улучшения печатных свойств бумаги и картона. Приведены результаты эксперим. исследований. А. Бабков

23510. Полиэтиленовые смолы с низким молекулярным весом как модификаторы восковых покрытий для бумаги. Пикок, Мак-Найт, Остин (Low molecular weight polyethylene resins as wax modifiers for paper coating. Peacock G. S., McKnight W. H., Austin J. M.), Tappi, 1957, 40, № 5, 350—355 (англ.)

Добавление полиэтиленовых смол в покрытия (П) для бумаги способствует повышению лоска, жиронепроницаемости, прочности и гибкости пленки. Описаны общие хим. принципы полимеризации с рассмотрением отдельных факторов, влияющих на свойства получаемого П; описаны различные виды смол и методы их нанесения. А. Сафьян

23511. Поверхностные свойства осадка смоляной проклейки. III. Электрокинетические свойства проклеенных смоляным клеем древесно-целлюлозных волокон. Тод, Шве Хту. IV. Влияние электрокинетического потенциала осажденного смоляного клея на эффективность проклейки. Тод, Горем, Камлер, Вудберри (Surface properties of rosin size precipitate. III. Electrokinetic properties of rosin-sized wood pulp fibers. Thode Edward F., Shwe Htoo. IV. Influence of the electrokinetic potential of rosin-size precipitate on sizing efficiency. Thode Edward F., Gorham John F., Kumler Ralph W., Woodberry Norman T.), Tappi, 1955, 38, № 12, 705—709; 710—716 (англ.)

III. Проведены исследования электрокинетич. свойств волокнистой массы, проклеенной смоляно-глиноземным комплексом (СК). Целлюлоза (Ц) в дисперсии с 3% Al_2O_3 заряжена отрицательно (ξ — потенциал 4,1 *мв*), но при добавлении 2,4% смоляного клея (СК) заряд Ц изменяется в положительный (ξ — потенциал + 7,9 *мв*). Это показывает, что гидратированный ион алюминия при проклейке массы сначала адсорбируется на СК. При наличии в системе с волокном только одной смолы (С) или одного Al_2O_3 электрокинетич. потенциал (ЭП) и pH среды находятся в определенном отношении к компонентам. Добавление других материалов осложняет эту зависимость.

IV. Показано, что изменение эффективности проклейки находится в соответствии с изменением ЭП комплекса С с $Al_2(SO_4)_3$ (I) и в зависимости от изменения колич. соотношения между СК и I. Изменение эффективности проклейки, вызываемое наличием небольших кол-в загрязняющих в-в, обычно соответствует изменению ЭП проклеивающего осадка, если загрязняющее в-во не обладает проклеивающим свойством. Сделан вывод, что ЭП осадка СК является одним из главных факторов, влияющих на степень проклейки бумаги (Б). При pH 4,2—5,5 изменения ЭП оказывают большее влияние на степень проклейки Б, нежели происходит изменение pH. Предложена новая электрокинетич. теория проклейки Б для объяснения практич. проблем проклейки. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 44768. С. Иванов

23512. Новые химические вещества, необходимые бумажной и картонной промышленности. Льюи (New chemicals wanted for the paperboard industry. Luey A. T.), Tappi, 1956, 39, № 8, A32, A34, A40, A42 (англ.)

Изложены технич. требования к хим. в-вам, применяемым для улучшения физ.-мех. свойств бумаги и коробочного картона (жесткость, сопротивление надрыву, белизна, сопротивление излому, пригодность для печатания, устойчивость размеров и т. п.). Показано, что добавление спец. хим. в-в в кол-ве 0,5—1% повышает прочность материала на 20—50%. А. С.

23513. Крафт-бумага. Нюстен (Kraft paper. Nystén Holger), Finnish Trade Rev., 1957, Spec. Issue, Finland-England, 150—151 (англ.)

Описываются развитие и масштабы произ-ва крафт-бумаги (КБ) в Швеции, Финляндии и других странах, применение КБ и перспективы роста ее выработки в Финляндии. С. Иванов

23514. Производство бурой крафт-бумаги из австралийского эвкалипта на заводе Maryvale. Янгер (Producing brown kraft paper from Australian eucalypts. Maryvale mill at full production. Younger R. M.), Indian Pulp and Paper, 1957, 12, № 1, 85—87, 89 (англ.)

Завод выпускает товарную целлюлозу (Ц), бумагу

для мешков (МБ) и обертки. Машины с шириной сетки 4,5 *м* работают на скорости 360 *м/мин*, вырабатывая МБ из сульфатной эвкалиптовой Ц с добавлением Ц из древесины сосны. В статье дается описание электро-пароснабжения комбината, снабжения хим. реактивами, дано описание лесной биржи и схемы технологич. процесса произ-ва Ц и Б. С. И.

23515. **Влияние развития упаковочных средств на бумажную промышленность. Часть II. Бумажная упаковка: упаковка промышленных товаров, литые волокнистые сосуды, упаковка и помощь торговле.** Калкин, Парсонс (The impact of packaging on the paper industry. Part 2. Paper packages; industrial packaging; molded fibrous containers; packaging and selling aids. Calkin John B., Parsons John L.), Paper Ind., 1957, 39, № 3, 218—219, 225 (англ.)

Рассмотрены различные виды бумажной упаковки, применение и спец. их обработка в зависимости от предъявляемых к ним требований (напр., влагопрочность, замедление прогоркания или сохранения вкуса и запаха продукта, жиронепроницаемость, предохранение от увлажнения, нагрева и охлаждения, от воздействия света и др.). Гибкую волокнистую упаковку применяют для покрытия лесоматериалов при хранении их на открытых площадках. Металлич. изделия предохраняют от коррозии бумажной упаковкой, предварительно обработанной в-вами, задерживающими проникновение водяных паров. С. Иванов

23516. **Требования, предъявляемые к бумаге и пластикам, применяемым для изготовления бумажной посуды и ящиков.** Мейдер (Paper — plastics requirements of the cup and container industry. Maeder H. G., Jr), Tappi, 1956, 39, № 8, A42, A44, A46, A48, A50 (англ.)

Изложены требования, предъявляемые к бумаге, пластикам и другим хим. в-вам, применяемым при изготовлении бумажной посуды и ящиков. Даны рекомендации для повышения качеств. характеристик бумаги (жесткости, проклейки, устойчивости размеров). А. Сафьян

23517. **Покрытия в бумажной промышленности.** Джонстон (Coatings in the paper industry. Johnston Herbert N.), Battelle Techn. Rev., 1957, 6, № 4, 7—10; Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 6, 102, 104—106 (англ.)

Рассмотрены новые виды покрытий (П) для бумаги (Б) — пластич. и металлич. пленки, парафинирование и мелование, дающие возможность придавать Б ценные свойства — прочность во влажном состоянии, белизну, гладкость, жиронепроницаемость, сопротивление прохождению водяного пара, газов и хим. в-в, абразивные свойства, огнестойкость, светочувствительность и декоративные качества. Дальнейшее увеличение ассортимента дешевого сырья для П создает возможности широкого использования бумаг с П в легкой пром-сти (лодки, занавесы, драпировки, палатки, мебель, легкие постройки и даже одежда, напр. для участников экскурсий, когда стирка одежды затруднена). А. Сафьян

23518. **Способ регенерации волокнистых материалов, покрытых винильным пластиком.** Кинн (A system for reclaiming vinyl — coated fiber. Kinne M. R.), Tappi, 1956, 39, № 8, A168—A169 (англ.)

Описан применяемый в заводских условиях способ регенерации волокна из отходов изделий из бумаги и картона с винильным покрытием, состоящим из сополимеров винилацетата и винилхлорида. Волокно используют для изготовления картона, при этом наружный (облицовочный) слой отделяют путем пропаривания отходов, отбеливают и очищают. Небеленную массу применяют для внутренних слоев картона. А. С.

23519. **Факторы производства высококачественного облицованного бумажного картона машинным способом.** Джонсон (Critical factors in manufacture of high quality machine coated paperboard. Johnson Melvin L.), Fibre Containers, 1956, 41, № 4, 90, 92 (англ.)

Рассмотрены проблемы, возникающие при современном машинном способе произ-ва облицованного картона (К). Дана схема устройств для изготовления К, состоящих из системы сушильных и прессовальных катков, с критич. замечаниями о требованиях к качеству катков и войлока. Указан состав облицовочной композиции, способ ее транспортировки и сохранения постоянства напора в питающих устройствах. Описаны приспособления для возврата излишка клея. Обсуждены возникающие в произ-ве затруднения и способы их устранения. Указаны некоторые дефекты облицованного К, выявляющиеся при использовании его в печатном деле. Г. Брахман

23520. **Влияние добавки коры некоторых скандинавских пород на свойства жесткого картона.** Андерсон (The influence of some Scandinavian barks on hardboard properties. Anderson Arthur B.), Norsk skogind., 1957, 11, № 5, 175—179 (англ.; рез. норв.)

Экспериментально показано, что при произ-ве жестких картонов (плит) можно добавлять до 50% коры сосны и ели без введения каких-либо связующих или применения тепловой обработки. Таким же образом может быть использована и кора других хвойных пород, напр. Дугласовой пихты (Pseudotsuga menziesii), тяжеловесной сосны (Pinus ponderosa), крепкой столбовой сосны (Pinus contorta) и западного хемлока (Tsuga heterophylla). В США з-д жесткого картона выпускает продукт «Allwood», содержащий значительное кол-во коры Дугласовой пихты, но не содержащий посторонних связующих и не подвергающийся тепловой обработке. Имеет значение хим. состав коры, точнее — ее экстрактивных в-в, напр. кора березы для этих целей не пригодна. Указанная возможность использования коры открывает значительные экономич. перспективы для переработки в жесткий картон непосредственно неошкуренной древесины. Г. Брахман

23521. **Понятие разрушающего усилия для картонных покрытий.** Рик (Welchen Sinn hat die Bruchlast von Dachpappen? Rick Anton W.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, 6, № 12, 416 (нем.)

Указывается на недостаточность оценки прочности картонных покрытий обычными способами (пределы прочности на растяжение, изгиб и др.). Установлено, что разрушающие усилия замерзших битумных масс растут в зависимости от расстояний между местами прикрепления картона. При расстоянии между креплениями ~ 20 *см* разрушающее усилие (РУ) увеличивается в 5 раз по сравнению с РУ в незамерзшем состоянии. Деформации покрытий в области плюсовых т-р являются меньшими, чем в области низких т-р. Г. Стельман

23522. **Рабочие проблемы при штамповке гофрированного картона.** Уилмер (Operating problems in die cutting and creasing of corrugated board. Wilmer, G. R.), Tappi, 1956, 39, № 7, A155—A157 (англ.)

Рассмотрены факторы, отражающиеся на работе при штамповке гофрированного картона. Рекомендуются мероприятия для улучшения условий работы. А. Сафьян

23523. **Доски из древесной мелочи, способы их изготовления и применения.** Бич (Particle board... how to produce and use it. Beach C. E.), Wood and Wood Prod., 1956, 61, № 12, 24—25, 46 (англ.)

Общие соображения о технике и экономике произ-ва и применения досок и плит из древесной мелочи, в частности в мебельном произ-ве, и о значении указанного произ-ва для сохранения запасов деловой древесины. Г. Брахман

23524. **Сукно, применяемое при производстве бумаги.** Уэстбрук (Special report on — papermaker's felt. Westbrook Wilmer C.), Text. World, 1957, 107, № 5, 110—112 (англ.)

Приведены данные по выпуску бумаги в разных странах, даны характеристики сукон и способ их произ-ва. А. Сафьян

23525. **Новое устройство для кондиционирования влаги в различных тканях.** Энгел (New conditioner adds moisture to various webs. Engel Lawrence), Paper, Film and Foil Converter, 1957, 31, № 9, 23—24 (англ.)

Устройство (У) автоматически добавляет желаемое кол-во влаги к движущемуся во время обработки полотну бумаги (Б) и поддерживает влажность его на заданном уровне. У может быть установлено на станках и машинах для обработки или отделки Б, а также на бумагоделательных машинах. У состоит из изолированной стальной части, заключенной в алюминиевый кожух, имеющий две системы подачи пара (П). Наружную поверхность аппарата обогревают П для предотвращения конденсации П и падения капель воды на Б. Насыщ. П низкого давления по 2-й системе подвода через сопла направляется на движущееся полотно, конденсируется на Б и увлажняет ее. При остановке машины приток П автоматически прекращается. С. Иванов

23526. **Корректировка двусторонности цвета бумаги на клеильном прессе.** Черазоли (Correction of color two-sidedness at the size press. Cerasoli Philip A.), Tappi, 1955, 38, № 9, 172A-173A (англ.)

Описано устройство эксперим. заводской установки для одновременного нанесения на сеточную сторону бумаги красящей композиции и на лицевую сторону — проклеивающей композиции без красителя. В работе установки достигнуты положительные результаты по корректировке двусторонности бумаги в отношении восприятия окраски. М. Белецкая

23527. **Получение диаграммы увлажнения на щеточно-вальцовом увлажнительном станке.** Штаффен (Herstellung eines Feuchtdiagramms für Bürstenwalzenfeuchtapparate. Staffen Rudolf), Das Papier, 1956, 10, № 17—18, 430—431 (нем.)

Предложена диаграмма для графич. определения кол-ва воды, потребного для увлажнения бумаги с помощью щеточно-вальцового увлажнительного аппарата, в зависимости от скорости бумажной машины, веса бумаги и желаемого процента увлажнения. С. Иванов

23528. **Применение рентгенографии в исследовании целлюлозы и бумаги.** Харпер (X-ray analytical techniques in pulp and paper research. Harper D., Miss), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 3, 271—276, 283 (англ.)

Дифракционные с применением Х-лучей методы пригодны для анализа кристаллич. в-в, напр. для идентификации покрытий и наполнителей в бумаге, анализов накипи, отстоев, ила, при контроле процессов смягчения воды, кристаллизации ванилина и в исследованиях структуры целлюлозы (Ц). Метод флуоресценции применим в одинаковой мере к исследованию кристаллич. и аморфных в-в и был использован для анализов шлама, накипи, Fe в Ц, бумаге. Приведены данные определения S в лигнине и отработанных сульфитных щелоках. Н. Эвергетова

23529. **Новая техника изготовления реплик для электронных микроснимков с поверхности бумажных листов.** Комер, Стетсон, Лайонс (A new replica technique for making electron micrographs of surfaces of paper sheets. Comer Joseph J., Stetson Harold W., Lyons S. C.), Tappi, 1955, 38, № 10, 620—624 (англ.)

На образец бумаги (Б) величиной (12 × 12) *мм*² испарением в высоком вакууме отлагают платиновую пленку толщиной 5—10 А и затем — слой углерода, испаряемого вольтовой дугой в вакууме, толщиной ~100 А. Образец напрессовывают стороной реплики на пластинку размягченного нагреванием полистирола. После соответствующей обработки для удаления клея, волокон и наполнителей реплику на полистироле изучают в электронном микроскопе. Метод дает возможность изучать распределение наполнителей и клея на поверхности Б, поглощаемость краски Б, распределение и размеры минер. частиц и характеристику их в покровном слое. М. Нагорский

23530. **Связь между весом и свойствами бумаги ручной отливки из эвкалипта.** Уотсон, Марфлит, Коен (Relationship between basis weight and properties of eucalypt handsheets. Watson A. J., Marfleet Margaret, Cohen W. E.), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 272—283. Discuss., 283—286 (англ.)

Для оценки качества целлюлозы (Ц) при испытании отливок (О) относительно слабых волокнистых материалов, напр. Ц и полуцеллюлозы из эвкалипта, желательно пользоваться О с относительно бо́льшим весом 1 *м*². Показано, что при изменении веса 1 *м*² О нельзя простым пересчетом вычислять показатель механич. прочности, отнесенный к стандартному весу листа. При небольших отклонениях в весе получающаяся погрешность мала и ею можно пренебречь. Наиболее подходящим весом для О из малопрочной Ц является 120 *г/м*². С. Иванов

23531. **Примеры применения статистических методов к обработке результатов при контроле производства бумаги.** Антос (Some examples of statistical concepts in paper testing and inspection. Antos David P.), Tappi, 1956, 39, № 8, A165—A168 (англ.)

Отмечена важность применения статистич. методов при использовании приборов, их испытании и калибровке и обработке результатов анализа. Точность анализов зависит от трех переменных: степени точности прибора, ошибок, допускаемых работником, и отклонений в самом поверяемом изделии. Описан ряд методов получения заключений из многочисленных данных, основанных на законе больших чисел и теории вероятности. Применение статистич. методов улучшает контроль произ-ва. А. Сафьян

23532. **Пределы ошибок при испытании тяжелых картонов на аппарате Мюллена.** Виндаус, Фроунджан (Fehlergrenzen der Berstdruckprüfung an Vollpappen mit dem Mullentester. Windaus Günter, Froundjian D.), Das Papier, 1957, 11, № 17—18, 407—409 (нем.; рез. англ., франц.)

При испытании тяжелых картонов на сопротивление продавливанию отклонения между определениями на одном и том же приборе достигают 5—8%. При испытании на различных приборах колебания в показаниях могут достигать 18—20%, если аппараты не были предварительно между собой выверены. Воспроизводимость может быть повышена до 10—12% при предварительной выверке аппаратов, что рекомендуется делать, условно принимая один из аппаратов, имеющихся в ин-тах или контрольных лабораториях, за стандартный и сравнивая с ним показания других приборов. С. Иванов

23533 П. **Производство целлюлозы из растительных материалов** (Production of cellulose pulp from plant

materials) [Pulp & Paper Research Institute of Canada]. Англ. пат. 727191, 30.03.55

Процесс состоит из: введения материала (М) в котел (К); введения под давлением пара (П) для вытеснения из пор и капилляров материала воздуха и создания в них смеси воздуха (В) и П; быстрого удаления смеси В и П из М, пока давление в К не достигнет предела от 1 *атм* до половины полного давления при варке; подачи варочной жидкости в растительный материал, лишенный воздуха. Сырьем для процесса может быть древесная щепа, солома, бамбук или другой материал, содержащий лигнин; процесс может быть сульфитным, сульфатным или иным. Для предварительной одно- или многократной обработки М употребляют пар давлением 0,35—3,5 *атм*. Указанная обработка М повышает влажность сухого М и понижает влажность сырого М до ~40%.



Пример. Сосновую щепу (или смесь ее с тополевой щепой) загружают в К (см. рис.) через верхний люк при уплотнении введением П в дно К через клапан. Закрывают крышку К при открытом входном клапане. Впуск П продолжают, пока П при выходе из котла не достигнет т-ры 100°. Клапан закрывают и подачу П в К продолжают до достижения давления 1,4 *кг/см²*, закрывают впускной клапан, а через два другие клапана снижают давление П до 0,7 *кг/см²*. После повторной обработки материала П указанным выше способом варочный котел заполняют варочной жидкостью и П, вводимым через вершину котла, создают давление 7 *кг/см²* за несколько секунд. Излишек жидкости возвращают в питательный бак. Варку при 121° продолжают в течение 2 час. Варочная жидкость имеет 16,5% активной щелочи и сульфидность ~30%.

С. Иванов

23534 П. Вещества, препятствующие образованию пены. Фигдор (Defoaming agents. Figdor Hans G.) [Pioneer Chemical Works, Inc.]. Пат. США 2753309, 3.07.56

Вещества, препятствующие пенообразованию (ВПП) в водн. среде (напр., в суспензиях целлюлозной массы, дисперсиях белка, эмульсиях естественного и синтетич. каучука, в сточных водах и т. п.), пригодные для применения в нейтр., щел. и кислой среде, с большой активностью при больших разведениях в холодной и горячей воде, устойчивые при хранении получают из доступного сырья. ВПП состоят (помимо воды) из (в вес.% на безводн. в-ва): 50—80 гидрофобных, нерастворимых в воде органич. в-в, напр. масел, жиров или восков или их смесей, 15—45 эмульгатора, способствующего образованию эмульсии масла в воде (эмульгатор может быть анионного, катионного и неионного характера и содержит 12—16 атомов С в молекуле), и 3—25 сложного эфира гликоля общей ф-лы $R^1OCHR^3CHR^4(OCHR^3CHR^4)_n OR^2$ (I), где R^1 — ацил насыщ. алифатич. к-ты, содержащей 6—10 атомов С, R^2 — Н, низший алкил, содержащий ≤ 4 атомов С, или ацил насыщ. алифатич. к-ты, содержащий 6—10 атомов С, R^3 и R^4 — Н или метил, причем по меньшей мере один из них является Н, а *n* равно нулю или положительному числу от 1 до 90. В частных случаях в ф-ле I R^2 — Н или место R^2 занимает R^1, или соединение имеет ф-лы $R^1OC_2H_4(OC_2H_4)_n OR^2$ (где R^2 — низший алкил, содержащий 1—4 атома С, а $n = 0—80$) или $R^1OC_3H_6(OC_3H_6)nOR^2$ (где значения R^1 и R^2 те же, что ф-ле I, а $n = 0—34$). R^1 могут быть замещены *н*-октаноил-, 2-этилгексаноил- и *н*-нонаноилрадикалами. Примеры: а) к сплавленной смеси 40 ч. парафина, 3,5 ч. моностеарата сорбитана и 3,5 ч. моностеарата полиоксиэтиленсорбитана прибавляют 48 ч. воды и 5 ч. дипеларгоната диэтиленгликоля при 60° и умеренном размешивании; полученная эмульсия обладает свойством активно гасить пену. б) Смешивают 66 ч. минер, масла, 24 ч. диолеата нонаэтиленгликоля, 10 ч. дикаприлата гексаэтиленгликоля и разбавляют 1 ч. смеси 99 ч. воды. в) Сплавляют 65 ч. говяжьего сала, 25 ч. моностеарата тетраэтиленгликоля и 10 ч. соединения $CH_3O(CH_2CH_2O)_7COCH \cdot (C_4H_9)C_2H_5$ (II) и охлаждают; указанное соединение получают р-цией 1 моля метоксиполиэтиленгликоля, содержащего 7 ед. окиси этилена с 1 молем 2-этилкапроновой к-ты в присутствии каталитич. кол-в *n*-толуолсульфокислоты при 180—220° в течение 3 час. с отщеплением молекулы воды. В других примерах в качестве жиров, масел и восков названы гидрированное сало, гидрированный рыбий жир, масло земляного ореха, стеариновая и пальмитиновая к-ты, спермацет и др., в качестве эмульгаторов — стеариновый эфир метоксиполиэтиленгликоля, хлорид диметилдидодецил аммония, ацетат цетиламина, моностеарат тридекаэтиленгликоля, аминоэтиламиноэтилстерамид, монопальмитат-, моно- и диолеат нонаэтиленгликоля, монолаурат тетраэтиленгликоля и др.; в качестве ВПП — эфир энантовой к-ты и полиэтиленгликоля, ди-2-этилбутират триэтиленгликоля, диэфир 2-этилкапроновой к-ты, смешанный каприновый и капроновый эфир полиэтиленгликоля, 2-этилбутират дипропиленгликоля, монопеларгоновый, смешанный 2-этилмасляный и пеларгоновый, и дикаприловый эфир полиэтиленгликоля разной степени полимеризации. Указано добавление к эмульсиям в качестве стабилизатора их 0,1% фенилмеркурацетата.

Ю. Вендельштейн

23535 П. Способ изготовления целлюлозной массы и бумаги. Мак-Ки (Process for making pulp and paper. McKee Ralph H.) Пат. США 2731344, 17.01.56

Для изготовления самопроклеивающейся целлюлозной массы для произ-ва бумаги материал, содержащий целлюлозу (древесину, солому, лен, багассу, отходы джута и т. п.), суспендируют в колонне с горячим варочным гидротропным щелоком (напр., 33%-ным р-ром ксилолсульфоната Na) и варят при ~ 168° в течение ~ 1,5 часа. После варки суспензию охлаждают до 20°, разбавляют двойным объемом воды с т-рой 15°. Волокна массы с осажденным на них лигнином (I) отделяют и промывают; промывные воды упаривают до конц-ии гидротропной соли ~30% и используют повторно. Волокнистую массу перерабатывают в листы бумаги (Б) или картона (К), которые сушат и нагревают до т-ры плавления части I, что увеличивает вдвое твердость бумаги и повышает водонепроницаемость Б и К. В качестве гидротропных солей применяют щел. и щел.-зем. соли бензойной, салициловой, фенол-, толуол- и ксилолсульфокислот. Пример: куски воздушно-сухой багассы длиной не более 50 *мм* нагревают с 7-кратным кол-вом 33%-ного р-ра ксилолсульфоната Na в течение 1,5 час. при 168°, выпуская через вентиль выделяющийся CO_2 до остаточного давл. ~ 6,3 *ат*. Суспензию переносят в шаровую мельницу с небольшой загрузкой шаров, где обрабатывают в течение 20 мин. при 40 об/мин. Дефибрированную влажную массу с т-рой ~ 50° смешивают с двойным объемом воды при т-ре 0—50°, предпочтительно ~ 15°, размешивают в течение 10 мин., фильтруют через проволочное сито, промывают холодной водой и сушат. Массу превращают

обычным способом в листовой картон (К) толщиной 0,23 *мм*, предназначенный для гофрировки без добавления проклеивающего материала. К пропускают через каландр при 160°, при этом плавится часть I, К утончается на 8—9%, повышается твердость, цвет становится более темным; полученный К хорошо гофрируется. По сравнению с технич. гофрированной бумагой К показывает на 40% более высокую твердость и более трудную проницаемость патентуемых образцов для воды (4—6 час. вместо 20 сек.). Ю. В.

23536 П. **Получение беленой легко размельчающейся массы из сульфатной небеленой целлюлозы.** Сугимото, Огата (硫酸鹽法未晒パルプより高白色度及易叩解性パルプを製造する方法. 杉本一臣, 緒方康利), [日本パルプ工業株式會社, Нихон паруцу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6601, 17.09.55

При произ-ве отбеленной сульфатной целлюлозы (СЦ) после промывки, перед отбеливанием, массу (М) пропитывают в течение 1 часа теплой водой (40° и выше) и обрабатывают на рафинере до 1—20° ШР. Обработанная М легко поддается высококачественному отбеливанию, обладает прочностью, а при произ-ве бумаги легко размельчается. Пример. Перед отбеливанием СЦ из японской красной сосны (число Роэ 60, градус помола 15° SR) ее на 2 часа помещают в воду (60°) при конц-ии массы 5%, затем обрабатывают механич. способом до 17° ШР и отбеливают. А. Фрадкин

23537 П. **Производство высокосортной целлюлозной массы из стеблей злаков.** Оива, Тэраи (禾本科植物の茎幹等より高級パルプの製造法. 大岩皐一, 寺井富夫), [財團法人野口研究所, Дзайдан Ходзин ногути кенкюсйо]. Японск. пат. 7001, 30.09.55

Стебли злаковых (напр., бамбук, пшеничная, рисовая, маисовая солома) пропитывают или пропаривают щелочью или к-той (можно комплексно), удаляют зольные элементы (ЗЭ) и пентозаны (П), добавляют амид низшей алифатич. к-ты, напр. формамид (I), амид уксусной к-ты, пропиламид с числом углерода 3 и варят при нормальном давлении. Пример. 1 ч. мелкорезанной пшеничной соломы нагревают в течение 1 часа при 85—95° с 10 ч. 0,1%-ного р-ра NaOH, фильтруют, промывают и сушат. 1 ч. массы (М) варят в течение 5 час. с 10 ч. I при 160—170°, фильтруют, промывают I, горячей водой и сушат. Выход небеленой массы 94,47% с содержанием лигнина (Л) 5,59%, П 13,09% и ЗЭ 0,72%. После отбеливания М содержит ~ 90% α-целлюлозы и ничтожное кол-во Л и ЗЭ. Процесс отбеливания массы: 10 ч. небеленой М при 30—40° в течение 3—4 час. обрабатывают 150 ч. 0,2%-ной хлорной воды, М промывают водой, 1 час нагревают при 70—90° с 200 ч. 0,25%-ного р-ра NaOH, промывают в воде, отбеливают в течение 3—5 час. при 30—40° 150 ч. р-ра, содержащего 0,2% активного хлора. Массу промывают, обрабатывают в течение 1 часа 0,05—0,1%-ным р-ром HCl, промывают и сушат. А. Ф.

23538 П. **Способ разложения лигнина и лигнинсодержащих материалов.** Гизен (Verfahren zum Aufschluß von Lignin und ligninhaltigem Material. Giesen Johann) [Inventa A.-G. für Forschung & Patentverwertung]. Пат. ФРГ 933988, 6.10.55

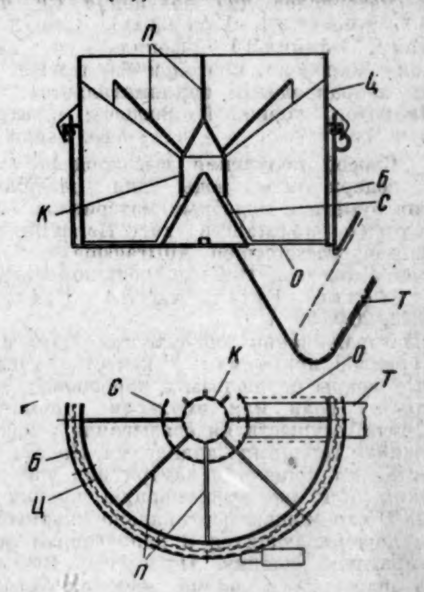
Осажденный на лигнине (I) $CoCrO_4$ (II) применяют в качестве катализатора при разложении I и содержащих I материалов путем каталитич. гидрирования при т-рах > 280° и давл. > 350 *ат* в присутствии воды. В условиях р-ции II превращается в хромокись Co (III). III требуется в значительно меньших кол-вах по сравнению с хромокисью Cu. Тонкоразмолотый I пропитывают р-ром $Co(NO_3)_2$ и обрабатывают при размешивании р-ром K_2CrO_4, фильтруют и промывают I с осажденным на нем $CoCrO_4$. При р-ции гидрирования наряду с газами получают 72% продуктов, растворимых в эфире, из которых 48% перегоняют при давл. 2 *мм*; дистиллят состоит на 75% из фенолов (54% к I), состоящих на 35% из пирокатехина. В автоклав с мешалкой загружают 300 *г* I, содержащего 130 *г* воды и 17 *г* $CoCrO_4$, прибавляют 800 *мл* воды и нагревают 6,5 час. при 320° и под давлением $H_2 \sim 400$ *ат*. По охлаждении выпадает 110 *г* растворимых в эфире продуктов, из которых 74 *г* перегоняются при давл. 2 *мм* и содержат 56 *г* фенолов. При аналогичной обработке 1000 *мл* упаренных и нейтрализованных NaOH отработанных сульфитных щелоков, содержащих 146 *г* I, 64 *г* безводн. I (остатка от осахаривания древесины) в качестве носителя 43 *г* $CoCrO_4$, получают 76 *г* перегоняемых между 70—260° при давл. 3 *мм* продуктов, что соответствует 36% к общему кол-ву загруженного I. Ю. Вендельштейн

23539 П. **Экстракция черного щелока растворителями.** Копенхейвер, Бигс, Бакли (Solvent extraction of black liquor. Copenhaver James E., Biggs William A., Jr., Baxley William H.), [Sonoco Products Co.]. Пат. США 2744927, 8.05.56

Черные щелока (отход при произ-ве целлюлозы) подвергают, после предварительного сгущения до содержания 25—60% сухих в-в и подкисления H_2SO_4, экстрагированию смесями р-рителей: 70% изопропилацетата и 30% изопропанола, или 75% *n*-пропилацетата и 25% *n*-пропанола или 75% *n*-пропилацетата и 25% ацетона. После удаления р-рителей выделяют к-ты уксусную (I) и муравьиную (II). Пример. Черные щелока концентрируют до содержания сухого в-ва 25%, подкисляют 95%-ной H_2SO_4, пропускают через теплообменник для гидролиза сахаров и экстрагируют в экстракторе Подбельняка в противотоке с 1,5 объема смеси 10% спирта и 90% этилацетата. Из экстракта регенерируют р-рители; I и II, содержащие немного примесей, направляют на ректификацию. Н. Э.

23540 П. **Установка для непрерывной химической переработки древесной щепы** (Anlaeg til kontinuerlig kemisk behandling of traeflis) [Junkers Traekeni A/S]. Дат. пат. 80886, 16.04.56

Материал передвигается внутри неподвижной цилиндрич. башни (Б), частично наполненной варочной



жидкостью. В Б вставлен вращающийся при помощи особого механизма цилиндр (Ц), не имеющий дна и

снабженный внутри радиальными перегородками (П), разделяющими Б на ряд камер; перегородки своими нижними ребрами опираются на колпак К, покрывающий укрепленный на дне Б конус С, с одной стороны которого находится отверстие О, простирающееся от цилиндрич. стенки Б до укрепленного в центре конуса С, к которому присоединена отводная труба Т. Вверху цилиндр выступает из Б, его опоры и приспособления для вращения укреплены на верхнем крае Б. Разделительные перегородки в основной своей части находятся выше уровня жидкости. Приложена схема устройства нижней части Б с указанным конусом. М. Нагорский

23541 П. Способ пропитки бумаги и других волокнистых материалов. Лагалли (Verfahren zur Imprägnierung von Papier und ähnlichen aus Fasermaterial gefertigten Produkten. Lagally Paul). Пат. ГДР 9564, 4.04.55

К водн. суспензии волокнистого материала прибавляют в качестве пропитывающего в-ва смоляные коллоиды (СК) из продукта взаимодействия уреидопропиленмочевины (I) или ее производных (напр., арил-, алкил-, аралкил- и галоидпроизводных) с альдегидами, напр. с формальдегидом (II). Пример: 60 *г* мочевины растворяют в смеси 100 *мл* 65%-ного спирта и 20 *мл* 10%-ной HCl и вводят в р-цию обычным способом с 35 *г* кротонового альдегида; 40 *г* полученной 1-метил-3-1 растворяют при 70° в 30%-ном р-ре II и добавляют 20 *мл* 5%-ного р-ра соды; полученный р-р пентаметилола 1-метил-3-I разбавляют водой до содержания смолы 8,5%, 100 *мл* такого р-ра подкисляют HCl до кислой р-ции на конго и кипятят с обратным холодильником до помутнения, которое устраняют прибавлением нескольких капель конц. HCl; 100 *мл* полученного р-ра прибавляют в голендере к суспензии 50 *г* целлюлозы в 1 *л* воды; 300 *мл* 4%-ной суспензии, содержащей 12 *г* абс. сухой целлюлозы, промывают 5 *л* воды. Готовый бумажный лист содержит 1,27% N, что отвечает содержанию смолы 5,5%. Указанной пропиткой относительная водоупорность бумаги повышается с 10 до 20%, а при последующей обработке в течение 15 мин. при 100° — до 55%. В качестве исходных материалов для получения СК названы: 1-метил-3-I, 2-метил-3-I, 2-хлор-3-I, 3-метил-3-I, 2-метил-3-метил-I, 1-фенил-3-I, 2-фенил-3-I и ненасыщ. соединения — акролеин, кротоновый альдегид, метилакролеин, хлоракролеин, винилметилкетон, изопропиленметилкетон, коричный альдегид и атроповый альдегид. Ю. Вендельштейн

23542 П. Способ получения высоковязкой массы с малым содержанием воды для поверхностного покрытия бумаги и подобных материалов. Штольце, Курце (Verfahren zur Herstellung einer hochviskosen wasserarmen Auftragsmasse zur Oberflächenveredlung von Papieren oder sonstigen Werkstoffen. Stolze Fritz, Kurze Fritz). Пат. ГДР 10342, 26.08.55

Для облагораживания поверхности бумаги (Б) и т. п. материалов применяют в качестве связующих в-в простые эфиры целлюлозы и карбоновых к-т или их металлич. соли или эмульсии термопластич. искусств. смол, осуществляя связывание с красителями нагреванием горячими каландрами. Нанесение массы осуществляют лощением внутри или вне бумажной машины или же равномерную пленку массы наносят на Б с помощью вертикально монтированных вальцев и перемещающихся в направлении оси роллов, растирающих пленку. Пример: 100 *кг* растертого в шаровой мельнице каолина связывают р-ром 7 *кг* Al-соли метилцеллюлозы в 70 *л* 4%-ного р-ра NH_3(NH_3, повышая pH, способствует сохранению клеящих свойств массы). Пленка, высушенная током горячего воздуха или ИК-лампой, обладает качеством казеиновой. Приложены схемы роллов для одно- и двустороннего нанесения пленки на Б. Ю. Вендельштейн

23543 П. Применение бумажной основы с крахмальным покрытием при плоскографическом печатании. Оранский, Доггетт (Starch-coated paper-base masters for planographic printing. Oransky Raymond L., Doggett Towers) [S. D. Warren Co.]. Пат. США 2724665, 22.11.55

Плита для плоскографич. печатания включает бумажную основу с водонерастворимым покрытием (П). П состоит главным образом из тонкоразделенного пигмента и водонерастворимого гидрофильного связующего компонента, содержащего продукт р-ции оксиалкил-эфира крахмала (I) и аминоальдегидной смолы (II), взятых в соотношении: 25—75% I (к весу пигмента) и 25—100% II (к весу I). С. Иванов

23544 П. Переводная бумага и изготовленные из нее сухие переводные ленты (Transfer paper and drystrip transfers made with such paper) [Brittains, Ltd]. Англ. пат. 728089, 13.04.55

Переводная бумага (ПБ), соответствующая пат. 727825, имеет поверхностную прозрачную толщиной в 1 *мм* пленку (I) из полиэтилена или полихлортрифторэтилена на бумажной основе (II) толщиной 4 *мм*, допускающей изготовление сухих переводных полосок без нарушения целостности поверхности I и II. В качестве II используют пергамин или другую гладкую, водонепроницаемую бумагу. I может содержать антиокислитель и быть модифицирована восками или полиизобутиленом или их смесью. Переводную пленку наносят на поверхность I перешлихтованием на р-ры: а) ацетата целлюлозы низкой вязкости, пластифицированного р-ром (50 вес.%) диэтилфталата в смеси ацетона с метилгликолем или б) поливинилового спирта в смеси воды с этиловым спиртом, пластифицированного 57% триксиленилфосфата. Для той же цели используют льняное масло или олифу (пригодные для литографич. печати) в смеси с красителем. Для предупреждения прилипания поверхность I обрабатывают связующим термореактивным или способным к активированию р-рителем. М. Белецкая

23545 П. Производство влажной копировальной бумаги, используемой для телеграфных текстов. Огава (濕潤性電報複寫紙の製法. 小川良辰), Японск. пат. 1107, 21.02.55

Смешивают борную к-ту, глицерин и спирт, разбавляют водой, добавляют р-р формалина, пропитывают смесью тонкий лист полупрозрачной мягкой плотной бумаги (Б), и отжимают его до 50%-ной влажности. Б хранят во влажном виде, в процессе применения накладывают на влажный печатный телеграфный текст, прижимают валиком и снимают копию, которую сушат 10 мин. Пример: 1 ч. борной к-ты, 5 ч. глицерина, 6 ч. спирта размешивают и разбавляют 100 ч. чистой воды, добавляют 2% (к общему кол-ву) р-ра формалина, перемешивают, пропитывают Б, отжимают под прессом до 50%-ной влажности, упаковывают и запечатывают с помощью парафина. А. Фрадкин

23546 П. Способ изготовления угольной бумаги. Панкоке (Verfahren zur Herstellung von Kohlepapier. Pankoke Karl) [Fa Günther Wagner]. Пат. ГДР 10412, 29.08.55

На лицевую сторону бумаги (Б) наносят не пропускающий света и не отдающий окраски слой, напр. из термопластич. синтетич. смолы с добавлением пигмента, главным образом сажи, поверх которого обычным порядком наносят угольный красящий слой. Пример: подвергают размолу смесь из 15 ч. синте-

тич. смолы (поливинилацетат), 25 ч. органич. р-рителя со средней т-рой кипения и 10 ч. сажи; разбавляют спиртом до общего объема 100 ч. с добавлением небольшого кол-ва спирторастворимой основной анилиновой краски и таннина (для фиксации краски); массу наносят на Б горячим вальцеванием, а поверх образовавшегося слоя наносят основной угольный слой. Г. Брахман

23547 П. **Способ изготовления пластин (форм) улучшенного качества для плоской печати. Маллен** (Method for manufacturing improved planographic printing plates. Mullen William G.) [A. B. Dick Co.] Пат. США 2721815, 25.10.55 (англ.)

Процесс произ-ва бумаги (Б) — основы для печатных форм плоской печати (с двумя или более слоями гидрофильного, колл. покрытия (П), с сушкой промежуточного слоя гидрофильного, колл. П, последующим его увлажнением водой и удалением избытка увлажняющей водн. композиции) отличается тем, что нанесение колл. П, образующего поверхностный слой Б, осуществляют в то время, когда поверхность промежуточного слоя П остается влажной. М. Белецкая

23548 П. **Способ обработки материалов, в частности упаковочных, для придания им способности выделять пары, препятствующие коррозии** (Verfahren zur Behandlung von Materialien, insbesondere Verpackungsmaterialien, um dieselben zu befähigen, korrosionsverhindernde Dämpfe abzugeben.) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австр. пат. 180037, 25.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3519 (нем.)]

На поверхность упаковочного материала, напр. бумаги, картона, ткани целлофана, металлич. фольги и т. п., наносят неорганич. нитрит, напр. $NaNO_2$ и соль органич. основания, преимущественно фосфат вторичного амина, напр. диизобутиламинофосфат, дициклогексиламинофосфат и т. п., в отдельности или вместе, которые способствуют в присутствии влаги образованию нитрита органич. основания. Соотношение обоих компонентов подбирают так, чтобы pH абсорбированной воды было в пределах 6—12, предпочтительно 7—9. Г. Брахман

23549 П. **Матрица и способ ее изготовления. Ронки** (Matrize und Verfahren zur Herstellung derselben. Ronchi Domenico). Швейц. пат. 301834, 1.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 30, 7115 (нем.)]

Крафт-целлюлозную, тряпичную бумагу или другой бумажный материал пропитывают лаком из фенольной смолы, сушат и подвергают предварительному отверждению действием давления и тепла. Между двумя листами такой бумаги с наружной стороны наносят слои порошка фенольнокрезольной смолы и выдавливают на наружном слое рельеф матрицы при нагревании и под давлением каучукового штампа. Ю. Вендельштейн

23550 П. **Получение волокнистой ткани для изготовления батарейных сепараторов** (Manufacture of fibrous web for use in making separators for storage batteries) [British Fibrak Separator Co. Ltd]. Англ. пат. 708350, 5.05.54

Пористую бумагу для батарейных сепараторов, фильтров для воздуха и жидкостей и пылеотделителей изготовляют мерсеризацией целлюлозных волокон (неотбеленной крафт-целлюлозы) обработкой 15%-ным р-ром NaOH в течение 1 часа при 20°, последующей промывкой, гидролизом при 100° 0,05—0,15 н. H_2SO_4, промывкой до нейтр. р-ции, легким размолом, добавлением $\sim$5% мочевиноформальдегидной смолы и формованием до пористости 5—9 сек. по Гэрли. По желанию можно добавлять до 38% стеклянного волокна и (или) 20% африканского синего асбеста. Продольно разрезанную ткань пропитывают фурфуролальдегидной, мочевиноальдегидной или фенольной смолой флотацией через баню для предотвращения проникновения воздуха в бумагу. Каландрируют до содержания смолы 10—35%, медленно сушат при т-ре не выше 65° и отверждают смолу при 190—200°. Бумагу флотируют через увлажняющее в-во для облегчения проникновения к-ты. Ю. Вендельштейн

См. также: Св-ва целлюлозы 23438, 23554, 23665. Развитие целлюлозно-бумажной пром-сти в СССР 20275. Методы анализа целлюлозы 23551, 23601. Пламеннофотометрич. определение кальция в целлюлозе 21223. Вспомогательные материалы в бумажном произ-ве, компоненты для проклейки и покрытий 22973, 23245, 23284, 23290, 23301, 23384, 23404, 23643, 23652. Различные бумажные изделия 23167, 20849, 23331, 23329, 23318. Древесноволокнистые плиты 23239, 23240, 23312, 23241. Техника безопасности на целл.-бумажных ф-ках 21941

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

23551. **О механических свойствах целлюлозных волокон во влажном состоянии. Усманов Х. У., Нигманходжаева М. С.,** Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 1, 41—47 (рез. узб.)

Установлена зависимость крепости хлопковых волокон в абсолютно сухом состоянии от степени зрелости коробочек для четырех сортов хлопка. Характер кривой механич. свойств волокон разных сортов связан со сроком созревания этих сортов. С помощью вакуумного динамометра измерены крепость и удлинение хлопкового и гидратцеллюлозного волокон и их изменение при постоянном росте влажности. Приведено объяснение причин повышения крепости хлопкового волокна при увлажнении, а также сильного уменьшения крепости гидратцеллюлозных волокон во влажном состоянии. Н. Цветков

23552. **Отклонения в степени полимеризации волокон, взятых из различных участков хлопкового семени. Нанджундайя** (Variation in the degree of polymerization of fibres drawn from different regions of a cotton seed. Nanjundayya C.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 12, B728—B729 (англ.)

Волокна, извлеченные из заостренной части хлопкового семени, имеют меньшую длину, более зрелые и более прочно прикреплены к поверхности семени, чем волокна, взятые из широкой части семени. Волокна из других участков большой разницы в свойствах не имеют и занимают среднее положение между первыми двумя. Волокна из заостренной части имеют большую степень полимеризации, чем волокна из широкой части семени. Н. Цветков

23553. **Разрушение джута и целлюлозы аэробными бактериями. Часть II. Влияние модифицирования волокна под действием внешних факторов. Басу, Бос** (Decomposition of jute and cellulose by aerobic bacteria. Part II. The Effects of modification by external agencies. Basu S. N., Bose R. G.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 6, T343—T347 (англ.)

Установлено, что действие световых лучей, нагревание, а также обработки к-тами и щелочами увеличивают устойчивость волокон джута к разрушающему действию аэробных бактерий. Причиной этого являет-

ся образование продуктов распада нецеллюлозной части волокна, обладающих токсич. свойствами по отношению к бактериям. Повышение устойчивости под влиянием хим. обработок обусловлено удалением из волокна питательных для бактерий в-в. Часть I см. РЖХим, 1957, 32176. К. Маркузе

23554. **Аналитические исследования фотохимически деградированного джута. Часть I. Макмиллан, Бхаттачерджи** (Analytical studies of photochemically degraded jute. Part I. Macmillan W. G., Bhattacherjee H. P.), J. Indian Chem. Soc., 1955, 32, № 11, 731—735 (англ.)

Образцы джута «тосса» экспонировали на федометре (при 37—40° и относительной влажности ~ 50%), с ручным перемешиванием через каждые 5 час. и отбором проб для анализа через каждые 25 час. Фотохим. деградация джута сопровождается повышением растворимости в воде и щелочи и постепенным снижением содержания ацетильных групп в образцах, экстрагированных водой. Содержание холоцеллюлозы и α-целлюлозы понижается по мере протекания фотохим. р-ции. Вязкость медно-аммиачных р-ров снижается по мере экспозиции. Степень полимеризации составляет 830 у неэкспонированного образца, 630 после 25 час. экспозиции и 530 после 100 час. Возрастание медного числа связано с накоплением продуктов деградации лигнина. Л. Беленький

23555. **Об облагораживании вискозных тканей. Аврамов** (Върху облагородяването на изделия от целвлакна. Аврамов Л.), Лека промишленност, 1957, 6, № 1, 53—56 (болг.)

Описана технология отделки (мерсеризации, отбеливания и крашения) тканей из смесей вискозных и хлопковых волокон. Л. Песин

23556. **Применение поливинилового спирта для шлихтования пряжи. Эйбрамс, Руже, Кокер** (Polyvinyl alcohol as a warp size for various staple yarns. Abrams Edward, Rougeux Charles W., Coker James N.), Text. Res. J., 1956, 26, № 11, 875—880 (англ.)

Проведены лабор. опыты шлихтования хлопчатобумажной пряжи, пряжи из штапельного волокна дакрон (полиэфирное волокно) и из смеси дакрона с хлопком или вискозным штапельным волокном шлихтой из поливинилового спирта — одного или в смеси с крахмалом. Ошлихтованные основы испытывали на спец. приборах на истирание и потерю волокна и приклея при ткачестве. Во всех случаях применение поливинилового спирта дало положительные результаты. Кроме того применение такой шлихты уменьшает загрязненность сточных вод по сравнению с крахмалом. Расшлихтовка тканей осуществляется без действия ферментов, так как шлихта из поливинилового спирта удаляется простой промывкой в теплой воде. С. Светов

23557. **Шлихтование основ в шерстяной промышленности. I, II. Томашевский, Завадзкий** (Kelejnie osnów w premys'le wełniarskim. I, II. Tomaszewski Ryszard, Zawadzki Jerzy). Przem. włokienniczy, 1957, 14, № 1, 17—19; № 3, 120—125 (польск.)

Приведены требования, предъявляемые к шлихтованной основе, характеристика натуральных и синтетич. в-в, применяемых в качестве шлихт. Описаны принципы приготовления шлихт, в частности на основе крахмала. Приведена характеристика добавляемых к шлихтам мягчителей, гигроскопич. и антисептич. в-в. Описана технология приготовления шлихт на основе растительных, животных и синтетич. в-в, а также технологич. процесс шлихтования и его контроль. И. Фодиман

23558. **Разработка правильного способа шлихтования основ в зависимости от вида основы (гребенная, кардная) и содержания в ней шерстяных волокон. Клинкевич** (Opracowanie właściwego przepisu klejenia osnów w zależności od radzaju osnowy (czesankowa, zgrzebna) i zawartości włókien wełnianych. Klinkiewicz F.). Przem. włókienniczy, 1956, 10, № 10, Biul. Inst. Włokien., 19 (польск.)

Разработан рецепт приготовления шлихты для основ с различным содержанием шерстяных волокон (0; 60 и 100%). Шлихта состоит из картофельного крахмала и костяного клея с введением восковой эмульсии в качестве смягчающего средства. В состав восковой эмульсии входят: синтетич. воск, олеин, глицерин и соли аммония. Рекомендуется также применять расщепление крахмала. В. Маркер

23559. **Использование хлорита натрия в текстильной промышленности. Часть I. Адриан** (Utilizarea cloritului de sodiu în industria textilă I. Adrian C.), Ind. textilă, 1956, 7, № 8, 364—367 (рум.)

Рассмотрены преимущества применения хлорита натрия (I) для беления ткани (устойчивость эффекта беления, возможность беления в кислой среде, отсутствие разрушения отбеленной ткани), методы произ-ва I и его физ.-хим. свойства. Одному молю I соответствует четыре атома активного хлора. Потенциал окисления I в р-ре, содержащем 1 *г/л* активного хлора, ниже потенциала, необходимого для разрыва микромолекулярной цепи целлюлозы. Для беления I рекомендуется аппаратура из нержавеющей стали, детали из каучука с наполнителями на основе сульфата бария, некоторых пластмасс типа политрифторэтилена. Добавление к р-рам I 0,3—0,6 *г/л* пирофосфатов, нитратов или нитритов снижает корродирующее действие I. Г. Маркус

23560. **О причинах разложения перекиси водорода при отбелке суровых тканей. Суровая А. В., Борис Х. А., Шемякина А. К.** (Über die Ursachen der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd beim Bleichen von Rohgeweben. Surowaja A. W., Boris H. A., Schemjakina A. K.), Textil — Praxis, 1957, 12, № 7, 708—712 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 20665

23561. **Мерсеризация светлой ткани после окрашивания.**— (淺色厚重織物先染色後絲光加工), 染化, Жаньхуа, 1956, № 3, 117 (кит.)

Проведение процесса мерсеризации после окрашивания ткани улучшает качество окраски и уменьшает дефекты при крашении. Этот способ пригоден при окраске ткани в светлые или средние тона, но не пригоден при окраске ткани в темные тона. Приведено краткое описание технологич. процесса. А. Зонntag

23562. **Усовершенствование оборудования красильных фабрик. I. Об усовершенствовании машины для опаливания ворса. Шэнь Жэнь-цзин** (談談銅板燒毛機的改進. 沈人鏡), 染化, Жаньхуа, 1955, № 1, 7—8, 6 (кит.)

23563. **Влияние растворителей на процесс крашения. Питерс, Стивенс** (The effect of solvents in dyeing. Peters L., Stevens C.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 1, 23—24 (англ.)

При добавлении в красильную ванну органич. р-рителей возрастает скорость крашения шерсти при низких т-рах. В случае смешивающихся с водой р-рителей это можно объяснить уменьшением агрегирования красителя в присутствии органич. р-рителя. Если р-ритель только частично смешивается с водой, то возможно, что он сорбируется поверхностью волокна, причем краситель растворяется в слое сорбированного р-рителя и быстрее диффундирует в волокно из этого р-ра, чем из водн. красильной ванны. Н. Абрамова

23564. Интенсификация диффузии красителей в целлюлозу. Ростовцев В. Е., Текстильн. пром-сть, 1957, № 6, 39—41

Изучалась зависимость скорости крашения от т-ры и конц-ии электролита (NaCl) в ванне (от 0 до 30 *г/л*). Отбеленная, мерсеризованная хлопчатобумажная ткань (сатин), пропитанная р-ром прямого красителя (прямой алый), обрабатывалась в спец. паровом зрельнике при 100, 112, 120 и 132° в течение различного времени (от 12 до 600 сек.). По выходе из зрельника ткань без промывки высушивалась на воздухе и исследовалась на степень прокрашивания элементарных волокон. Из полученных данных графич. путем было определено время диффузии половины красителя с поверхности внутрь волокна. Скорость диффузии возрастает с повышением т-ры. Влияние конц-ии электролита на скорость диффузии зависит от т-ры: для т-ры 100° эта скорость с повышением конц-ии электролита падает, для т-р выше 100° существует некоторое оптимальное значение конц-ии, которое тем выше, чем выше т-ра. С. Светов

23565. Исследование спектров поглощения красителей. II. Об изменении цвета диаминового синего 3R. Исии (染料の吸收スペクトルに關する研究. 第2報. Diamine Blue 3 Rの變色について. 石井美治), 纖維學會誌 Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, 10, № 12, 632—636 (японск.; рез. англ.)

Цвет тканей, окрашенных диаминовым синим 3R, изменяется при горячем глажении. Аналогичное изменение цвета в водн. р-рах при добавке NaCl или при повышении (или понижении) pH можно объяснить смещением максимума полосы поглощения с 552 *мμ* до 520—530 *мμ*. На сухой вискозной пленке, окрашенной тем же красителем, максимум полосы поглощения смещается с 552 *мμ* до 572 *мμ*, а при увлажнении усиливается полоса поглощения 620—630 *мμ*. При глажении пленки последняя полоса исчезает и цвет изменяется. Появление новой полосы поглощения на пленке объясняется частичным взаимодействием ионов красителя с целлюлозой. Часть I см. РЖХим, 1957, 24442. Л. Беленький

23566. Выцветание окрасок дисперсными красителями на тканях из ацетатного шелка под действием атмосферных газов. Грейборн (Atmospheric gas fading of dispersed acetate dyestuffs on acetate fabrics. Greyborn Arne), Canad. Text. J., 1956, 73, № 14, 46—48 (англ.)

Для изучения процесса выцветания сконструирован прибор, в камеру которого пропускают однородную смесь NO и N_2O_4. При действии окислов азота на окраску ацетатного шелка 1,4-*бис*-(метиламино)-антрахиноном, метиламиногруппы превращаются в группы NH_2, а синяя окраска переходит в красновато-фиолетовую; далее аминогруппа переходит в OH, а окраска — в красновато-оранжевую. Аналогично ведут себя и другие красители. Для защиты окрасок на ацетатном шелке от действия продуктов горения в аппрет вводят триэтаноламин. Выцветание под действием света и под действием газов имеет много общего. Найдено, что триацетилцеллюлозное волокно более чувствительно к действию света и газов, чем диацетилцеллюлозное; найлон устойчив к действию газов, но стойкость к свету такая же, как у ацетатного волокна. О. Славина

23567. Быстрый способ крашения. Брассар (Rapid dyeing. Brassard Herbert A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 1, 24 (англ.)

Во всех существующих способах крашения основы или ткани процесс рекомендуется проводить в течение 30—60 мин. при соответствующих т-рах. Но фактически окрашиваемый материал находится в контакте с красящей жидкостью лишь несколько секунд. На основе этого в Англии применяется быстрый метод крашения, при котором контакт материала с жидкостью не превышает 20—25 сек., причем прочность окрасок сохраняется. Г. Галкина

23568. Современные методы крашения тканей из целлюлозных волокон. Хейбергер (Ausschnitt aus dem Gebiete der modernen Stückfärberei der Zellulosefasern. Heuberger H.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 12, 1427—1432 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждается выбор оптимального режима и рецептуры при крашении на плюсовках, а также выбор оптимальных последующих обработок окрашенной ткани. В. Штуцер

23569. Мокрые обработки тканей из смесок шерсти с другими волокнами. Эдуардс (The wet processing of fabrics containing blends of wool. Edwards H. D.), Fibres, 1957, 18, № 4, 127—130, 134 (англ.)

Рассмотрено влияние процессов промывки, валки и крашения на внешний вид и качество тканей из смесей волокон. Изложены в общих чертах условия проведения этих процессов для камвольных и суконных тканей различного назначения из различных смесок. С. Светов

23570. Получение непрочных, легко смываемых окрасок на ацетатном шелке путем добавки катионактивных вспомогательных средств. Рау (Unechtes, auswaschbares Anfärben von Azetatkunstseide durch Einsatz kationaktiver Textilhilfsmittel. Rau Martin), Textil- und Faserstofftechnik, 1954, 4, № 12, 744—745 (нем.)

23571. Цибацет-красители в крашении синтетических волокон. Штерн (Cibacetfarbstoffe beim Färben synthetischer Faserstoffe. Stern H.), Ciba-Rundachau, 1957, № 130, 35—37 (нем.)

Краткий обзор существующих теорий крашения ацетатного и синтетич. волокон. Библ. 7 назв. Н. Абрамова

23572. Новое направление в области крашения искусственных и синтетических волокон. Фурусава (化纖織物染色の最近の動向について. 古澤千代 化纖月報. Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 3, 16—17, 27 (японск.)

Обзор. Син Мен Хен

23573. Применение в крашении металлических комплексов красителей, не содержащих сульфогрупп. Вейбле (Sulfonsäuregruppenfreie Metallkomplexfarbstoffe in der Färberei. Weible K.), Melliand Textilber, 1956, 37, № 7, 831—833 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Металлсодержащие красители, не имеющие свободных сульфогрупп, в которых на 2 моля красителя приходится 1 атом металла (цибаланы, иргаланы, капрацилы, изоланы, ланазины, ортоланы), отличаются от палатинов и неоланов тем, что растворимость их обусловлена присутствием группы $—SO_2NH_2$. Эти красители способны окрашивать из нейтр. ванны в присутствии NH_4-солей. Однако в нейтр. ванне есть опасность повреждения шерсти, особенно, когда pH повышается и переходит в щел. область. Эта опасность уменьшается при добавлении анионактивного вспомогательного в-ва осимоль (крашение при pH 4—5). Осимоль пригоден и для крашения при повышенной т-ре на аппаратах паковочного типа. Неровноту партий исправляют прибавлением в красильную ванну 3—5% осимоля и 4—6% уксусной к-ты с последующим кипячением в течение $^1/_2$—1 часа. О. Славина

23574. Достижения в крашении кубовыми красителями. Флетчер (Recent development in vat

dyeing. Fletcher J. M.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 9, 319—322, 328 (англ.)

Обзор достижений в области оборудования, красителей и методов крашения тканей, пряжи, волокон, трикотажных изделий и ковров. Библ. 8 назв. С. Светов

23575. **Равновесная адсорбция лейкосоединений кубовых красителей на хлопке. Питерс, Самнер** (Equilibrium adsorption values of leuco vat dyes on cotton. Peters R. H., Sumner H. H.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 1, 12—16 (англ.)

Изучена равновесная адсорбция ряда лейкосоединений кубовых красителей на хлопке при различных конц-иях NaOH и NaCl. На основе полученных данных рассчитывали термодинамич. сродство — изменение свободной энергии, связанное с переходом красителя из ванны на волокно. Хим. сродство уменьшается на 3—10% с увеличением конц-ии соли. Замечено изменение величины хим. сродства с увеличением конц-ии электролита, особенно для случая NaCl. Предложены два объяснения этих отклонений от теории: 1) недостаточность самой теории, 2) р-ры красителей не являются монодисперсными. Г. Галкина

23576. **Крашение кубовыми красителями в аппарате КБ-50. Дрейзен В. М.,** Легкая пром-сть, 1957, № 3, 46—47

Разработан метод крашения пряжи кубовыми красителями в аппарате КБ-50. Пряжу загружают в аппарат (чистый вес пряжи 40 *кг*) и отваривают при кипении 30 мин. в р-ре ОП-10 (0,2 *г/л*), после чего ванну охлаждают до 20—30°, заливают р-ры щелочи, гидросульфита и некаля и в 2 приема вливают приготовленный маточный куб красителя. Крашение начинают при 20—30°, через 20 мин. начинают нагревать, греют до 60—70° и при этой т-ре красят еще 40—60 мин. Окисляют холодной водой. Метод позволяет повысить производительность труда и сократить стоимость процесса. Н. Абрамова

23577. **О потере прочности хлопчатобумажных тканей, окрашенных сернистым черным красителем. Мальцев Н. Д., Агапова О. И.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 7, 37—40

Изучалось ослабление окрашенной сернистым черным красителем хлопчатобумажной ткани при хранении. Образцы окрашенной ткани хранили в закрытом шкафу, без доступа воздуха. В течение года каждый месяц отбирали пробы для определения прочности ткани и кол-ва образовавшейся к-ты. Прочность при хранении в течение года снизилась по утку на 42,5%, по основе на 43,34%, что обусловлено образованием на ткани значительного кол-ва H_2SO_4 за счет окисления серы, выделяющейся при разложении красителя. Слабая окраска ткани, окрашенной сернистым черным красителем, основными красителями (напр., метиленовым голубым) защищает ее от разрушения. О. М.

23578. **Крашение сернистыми черными красителями на роликовых машинах. Хэ Оу-ци** (捲染硫化元布的報導. 何偶耆), 染化, Жаньхуа, 1955, № 2, 44—45 (кит.)

Описан процесс крашения, указана оптимальная т-ра и кол-ва применяемого красителя, Na_2S и NaOH. А. Зоннтаг

23579. **О крашении сернистым серым красителем с добавлением $NaHCO_3$. Дин Бай-пин** (硫化灰加小蘇打染色報導. 丁百平), 染化, Жаньхуа, 1955, № 4, 151 (кит.)

Описано крашение ткани сернистыми красителями с добавлением $NaHCO_3$, при котором получена ровная и интенсивная окраска. А. Зоннтаг

23580. **Практика крашения ацетатного волокна. Икэда** (アセテート染色の實際. 池田俊一郎), 化織月報, Касэн гэппо, Japan Synth Text. Monthly, 1955, 8, № 9, 71—73 (японск.)

Обзор. Син Мен Хен

23581. **Исследования и достижения в области суспензионного крашения плюсовочно-джигерным способом. Фогель** (Erfahrungen und Fortschritte bei Pigmentfärbungen nach dem Pad-Jig-Verfahren. Vogel R.), Melliand Textilber, 1957, 38, № 3, 310—313 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При суспензионном крашении плюсовочно-джигерным способом ткань плюсуют суспензией красителя и затем окраску проявляют на джигере (Д). Установлено, что миграция на ткани и переход красителя в р-р при проявлении на Д увеличиваются при удлинении срока лежки плюсованного товара перед проявлением. Для устранения этого разработана новая конструкция машины, совмещающая плюсовку и Д и позволяющая производить проявление на Д непосредственно после плюсования. Н. Абрамова

23582. **Успехи в области крашения синтетических волокон. Прати** (Progressi nella tintura delle fibre sintetiche. Prati Giovanni), Mondo tessile, 1957, 12, № 1—2, 12—16 (итал.)

Приведены физ.-хим. основы и особенности крашения синтетич. волокон из полиамидов, полиэфиров и полиакрилонитрила. Указаны трудности крашения волокон из полиэфиров дисперсными красителями, а также особенности крашения смесей, содержащих полиэфирные волокна. И. Фодиман

23583. **Крашение и отделка вытянутого найлона. Уотерс** (Dyeing and finishing stretch nylon. Waters Joseph L.), Text. Ind., 1956, 120, № 9, 97—98 (англ.)

Для придания хорошего качества чулочно-носочным изделиям из найлона и других волокон необходимо в процессах отделки и крашения соблюдать определенный температурный режим, применять установленные вспомогательные в-ва и придерживаться оптимальных условий. Для крашения чулочно-носочных изделий из вытянутого найлона применяют дисперсные ацетатные красители, имеющие сродство к найлону и обеспечивающие получение ровных окрасок. Крашение ведется по обычному способу, но при более низкой т-ре; в ванну добавляют растворимые масла, смачиватели и другие вспомогательные в-ва, обычно применяемые при крашении ацетатного шелка. П. Морыганов

23584. **Крашение и отделка тканей из полиакрилового волокна «верель». Айви** (Verel acrylic fiber — its dyeing and finishing properties. Ivey William R., Jr), Mod. Text. Mag., 1956, 37, № 11, 71—72 (англ.)

Кратко рассмотрены подготовка к крашению, крашение и аппретирование тканей из волокна верель. Подготовка аналогична подготовке других синтетич. волокон; беление в большинстве случаев не нужно, так как волокно само совершенно белое. Для крашения применяют три группы красителей; металлсодержащие, дающие наиболее прочные окраски, дисперсные — для ацетатного волокна и основные — для более ярких оттенков. Т-ра крашения в пределах 82—96°. При аппретировании не следует применять синтетич. смолы, применяемые для отделки целлюлозных волокон, так как они сообщают тканям из волокна верель жесткость. Т-ра при отделке не должна быть выше 150°. С. Светов

23585. **Зависимость между степенью обработки волокна винилон формальдегидом и его окрашиваемостью. Йосикава** (ビニロン纖維のホルマール化度と染色性. 吉川淸兵衞), 大阪工業技術試驗所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka In-

dustr. Res. Inst., 1956, **7**, № 1, 5—10 (японск.; рез. англ.)

Исследована способность волокна винилон окрашиваться прямыми, основными и дисперсными целлитоновыми красителями в зависимости от содержания —OCH_2—O- и OH-групп в волокне. А. Волохина

23586. **Крашение валяной обуви в черный цвет.** Альтман К. З., Легкая пром-сть, 1957, № 3, 42

Разработаны рецепты и режимы крашения чисто шерстяной валяной обуви в черный цвет и крашения полушерстяного лоскута, содержащего растительные волокна. О. Матвеева

23587. **Способ применения кремнекислого натрия при проявлении нафтолового фиолетового красителя.** Ван Цзун-дань (納夫妥紫醬顯色液應用矽酸鈉法，王宗旦)，染化， Жаньхуа, 1955, № 4, 152 (кит.)

Сообщается о возможности добавления Na_2SiO_3 вместо обычно применяемого CH_3COONa в проявительный р-р при применении нафтолового фиолетового красителя. Na_2SiO_3 растворяют в теплой воде с последующим добавлением холодной воды. Приведено описание процесса и даны рецепты р-ров. А. Зоннтаг

23588. **Печатание тканей ручным способом. Часть I.** Чэнь Пин (手工印花簡述（一）．沈平），染化， Жаньхуа, 1955, № 4, 172, 173 (кит.)

Популярное описание оборудования и инструментов, применяемых при ручном печатании. А. Зоннтаг

23589. **Технологический процесс печатания ткани.** Куан Янь (型紙印花的操作程序．匡衍），染化， Жаньхуа, 1953, № 1, 19—20 (кит.)

Популярное описание технологич. процесса печатания тканей. А. Зоннтаг

23590. **О печатании носовых платков.** Чжэн Чжичуань (談談手帕印花．鄭智川），染化， Жаньхуа, 1955, № 4, 168—169 (кит.)

Описано ручное печатание носовых платков при помощи шаблонов прямыми красителями или индигозолями и другими красителями. А. Зоннтаг

23591. **Увлажнение ткани перед запариванием.** Оскорбина Н. А., Садов Ф. И., Текстильн. пром-сть, 1957, № 7, 41—42

Определяли колич. переход кубовых красителей при печатании в зависимости от времени запаривания ткани, а также влажность ткани после запаривания. Чем выше влажность напечатанной ткани до запаривания, тем больше красителя переходит на ткань. Переход кубовых красителей на ткань можно ускорить, создавая условия для быстрого поглощения напечатанной тканью достаточного кол-ва влаги. Это лучше всего достигается запариванием предварительно (непосредственно перед входом в зрельник) увлажненной ткани. О. Матвеева

23592. **Устойчивый жесткий аппрет для полиамидных волокон.** Богман (Duurzame stijve appret voor nylonweefsels. Boogman J.), Textiel ind., 1956, **36**, № 1, 16 (гол.)

В качестве жесткого и прочного в эксплуатации аппрета для полиамидных волокон (ПВ) предложено применять смесь полиакриловой к-ты (I) с каким-либо многоатомным спиртом (глицерином, этиленгликолем, пропиленгликолем, сорбитом и др.) в соотношении от 10 : 2 до 10 : 5 при дозировке I от 1% до 10% от веса ПВ (при 10% I ткань становится картоноподобной). Нанесенный аппрет закрепляют на ПВ нагреванием его при т-ре от 190° (выдержка 2 мин.) до 220° (выдержка 10 сек.). Л. Песин

23593. **Применение смол в текстильной промышленности.** Смит (The application of resins to textiles. Smith A. R.), Canad. Text. J., 1954, **71**, № 24, 56—60 (англ.)

См. также РЖХим, 1956, 7926, 72902

23594. **Отделка ацетатного волокна смолами. 1.** Мураками (アセテートの樹脂加工. I.村上謙吉），化繊月報，Касэн гэппо, Japan Cynth. Text. Monthly. 1955, **8**, № 9, 79—84; № 10, 22—29 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв. Син Мен Хен

23595. **О противоусадочной отделке хлопчатобумажного крепа.** Фудзита, Имаи (綿クレープの防縮加工について. 藤田正， 今井信次郎），纖維學會誌， Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, **11**, № 10, 637—640 (японск.)

Отваренный и отбеленный хлопчатобумажный креп обрабатывают: а) р-ром, состоящим из 5%-ного р-ра триметилолмеламина и 98%-ной CH_3COOH (1 : 3); и б) р-ром, содержащим 8% триметилолмеламина, 0,05% $(NH_4)_2HPO_4$ и 0,3% препарата Catalyst AC. По сравнению с тканью, аппретированной крахмалом, креп, обработанный приведенным способом, имеет значительно меньшую усадку. При обработке смолой гигроскопичность и теплопроводность крепа в той или иной степени уменьшается, а прочность крепа значительно ухудшается. Син Мен Хен

23596. **Проблема защиты текстильных материалов от моли.** Косменко (Problem zaštite materijala od moljaca u tekstilnoj industriji. Kosmaenko Konstantin), Tekstilna ind., 1957, **5**, № 2, 56—57 (сербо-хорв.)

Обзор. Библ. 4 назв. З. Лебедева

23597. **Гидрофобная отделка тканей и других текстильных материалов.** Слезак (Hydrofobní úpravy tkanin a různých textilních materiálů. Slezák Josef), Textil, 1957, **12**, № 1, 23—25 (чешск.)

Приведена методика обработки гидрофобирующими в-вами типа велан PF, церан II и IV, фоботекс FF, цероль WB и результаты испытаний тканей, обработанных указанными продуктами, и тканей, обработанных парафиновой эмульсией деплувин Т. Церан II меньше снижает прочность ткани, чем церан IV. И. Фодиман

23598. **Водонепроницаемые, но проницаемые для водяных паров хлопчатобумажные изделия.** Форт, Куинн (Water-resistant, water vapor permeable cotton fabrics. Fourt Lyman, Quinn Frank), Text. Res. J., 1957, **27**, № 3, 232—243 (англ.)

Обзор патентов и работ по получению прорезиненной водонепроницаемой ткани, пропускающей водяные пары. Библ. 17 назв. И. Ф.

23599. **Цианоэтилирование хлопчатобумажной ткани.** Грейтхаус, Янссен, Берард, Хейдел (Cyanoethylation of cotton fabric. Greathouse Lucien H., Janssen H. J., Berard W. N., Haydel C. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 8, 1263—1267 (англ.)

Приведены результаты работы по цианоэтилированию пробных партий хлопчатобумажной ткани. Описан процесс обработки ткани акрилонитрилом, схема и принцип действия прибора для регулирования т-ры в процессе цианоэтилирования. Равномерность цианоэтилирования, определяемая содержанием азота в различных участках ткани, зависит от регулирования т-ры, от объема и равномерного распределения обрабатывающего р-ра. Н. Цветков

23600. **Вспомогательные вещества, применяемые при крашении ацетатного волокна.** Танака (アセテート用染色助劑. 田中豊)， 化纖月報， Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly., 1955, **8**, № 9, 74—78 (японск.)

Обзор. Библ. 10 назв. Син Мен Хен

23601. **О микроскопическом наблюдении волокон.** Асо (纖維の顯微鏡觀察に就て. 淺生貞夫)，化纖日報, Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Mouthly., 1955, **8**, № 7, 28—30 (японск.)

Для наблюдения волокон, у которых внутреннее

строение мешает микроскопич. наблюдению, сначала получают отпечаток следа поверхности на мягких телах. Этот след потом наблюдают под микроскопом. В качестве мягких тел, кроме целлюлоида, можно применять целлофан, полиэтиленовую пленку, кинопленку и желатину. Син Мен Хен

23602. **Определение содержания формалина в целлюлозных текстильных материалах, обработанных формалином, мочевино- или меламиноформальдегидной смолой. Рофф** (The determination of the formaldehyde yield of cellulose textiles treated with formaldehyde, urea-formaldehyde, or melamine-formaldehyde. Roff W. J.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 6, T309—T318 (англ.)

Предложен метод определения трех видов противоусадочных и несминаемых аппретов на основе CH_2O. Навеску анализируемого образца обрабатывают в колбе с притертой пробкой (250 *мл*) 100 *мл* 12 н. H_2SO_4 при 25° ~ 18 час. 5 *мл* гидролизата отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, добавляют 1 *мл* 5%-ной хромотроповой к-ты и 5 *мл* конц. H_2SO_4 и после встряхивания помещают на 30 мин. в кипящую воду. Образующийся р-р красного цвета переносят в мерную колбу (50 *мл*), охлаждают и колориметрируют при $\lambda = 570$ *мμ*. Градуировочный график готовят по р-рам CH_2O. Приведены результаты определений для образцов аппретированного вискозного шелка, хлопка и льна. Л. Беленький

23603. **Перспективы автоматизации контроля кубового крашения. Захарьевская И. Д., Лентовская В. А., Захарьевский М. С.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 6, 37—38

Для автоматич. контроля при восстановительном способе крашения на жгутовых барках подходящим параметром может служить окислительно-восстановительный потенциал (E) ванны. Минимально допустимые значения E устанавливаются предварительно опытным путем для каждого красителя и режима крашения. Введение такого контроля не требует разработки спец. аппаратуры. Для этой цели в основном могут быть использованы схемы автоматич. регулирования pH. Приведены кривые изменения E в процессе крашения несколькими кубовыми красителями и рецептуры и режим крашения (в красильных жгутовых барках) кружевного полотна. С. Светов

23604. **Исследование красителей на волокне. Боде** (Die Untersuchung von Farbstoffen auf der Faser. Bode Albert), Melliand Textilber., 1957, 38, № 3, 289—296 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор современных методов качеств. анализа красителей на волокне. Л. Б.

23605. **Цвет и текстильные материалы. II. Модификация, обусловленные наложением цветов. Уорбертон, Лунд** (Colour and textiles. II. The modification of colour due to juxtaposition. Warburton P., Lund G. V.), J. Text. Inst. Proc., 1956, 47, № 5, 319—346 (англ.)

Продолжение обзора. Погрешности цветоразличения. Таблицы ступеней цветоразличения. Влияние расстояния от наблюдателя до образца на правильность оценки. Формулировка основных закономерностей цветоразличения. Часть I см. РЖХим, 1957, 32233. Л. Беленький

23606. **Применение спектрографии для исследования цвета текстильных материалов. Делилль** (Les aplications de la spectrographie à l'étude des coloris dans le textile. Delille J.), Ind. text., 1956, № 841, 887—890 (франц.)

Краткий обзор. Л. Б.

23607. **Предложения Международной организации стандартизации (ISO) по методам определения прочности окрасок на текстильных изделиях. I, II, III и IV** (Schema delle proposte «ISO» sui metodi per la determinazione delle solidità delle tinture sui tessili. I, II, III, IV.—), Tinctoria, 1956, 53, № 5, 191—195; 53, № 6, 248—249; 53, № 7, 293—297; 53, № 8, 341—344 (итал.)

Отдельные разделы проекта «ISO» по методам определения прочности окрасок: в части I изложены общие принципы испытаний и описание серой шкалы для оценки изменения окраски; в части II — описание шкалы для оценки степени закрашивания и методы определения прочности окрасок к к-там и щелочам; в части III — методы определения прочности окрасок к отбеливанию гипохлоритом и перекисью, к карбонизации хлористым алюминием и H_2SO_4, к действию Cl; в части IV — методы определения светопрочности к мерсеризации. И. Фодиман

23608. **Способы испытания текстильных изделий на прочность окрасок к свету.**— (紡織品「耐曬牢度」試驗方法的介紹), 中國紡織, Чжунго фанчжи, 1955, № 2, 50 (кит.)

Описано определение прочности окрасок и составление синей шкалы для шерстяных тканей. А. Зонтаг

23609. **Техника измерения светопроницаемости тканей. Барелья, Сегарра** (Une technique nouvelle pour le mesurage de la régularité de la transparence des tissus. Barella A., Cegarra J.), Rev. text., 1956, 55, № 6, 374—378 (франц.)

Сравнены три метода измерения прозрачности окрашенных тканей (определения влияния структуры тканей на их светопроницаемость) с использованием абсорбциометра Спеккера типа H760: 1) с применением окрашенных светофильтров, 2) с применением нейтр. серого светофильтра и 3) дополнительное окрашивание ткани в черный цвет для элиминирования влияния окраски. Во всех случаях использован принцип измерения при постоянной освещенности фотоэлемента, так как только в этих условиях получаются сравнимые результаты. Лучшим оказался третий метод. При его применении установлено прямое соотношение между светопроницаемостью и структурой ткани. Л. Беленький

23610. **Определение коэффициента капиллярности хлопчатобумажных тканей.**— (毛細管效應棉布滲透率的測定法), 染化, Жаньхуа, 1955, № 12, 507 (кит.)

Описан метод и прибор для указанного определения. А. Зонтаг

23611. **Метод искусственного старения хлопчатобумажных тканей, окрашенных сернистым черным. Сергеева З. И., Хмельницкая И. Л.,** Текстильн. пром-сть, 1957, № 6, 42—44

Предложена установка для ускоренного старения тканей, в которой поддерживают на постоянном уровне т-ру, влажность и воздухообмен. Приведены результаты испытаний тканей с различной длительностью старения (от 5 до 20 час.). Определяли потерю крепости и изменение медного числа и pH водн. вытяжки ткани. Старению были подвергнуты образцы ткани, окрашенной красителями: сернистым черным К, индокарбоном ЦЛ и прямым черным ЗС, совместно с исходной неокрашенной тканью. Свойства окрашенных тканей после искусств. старения изменяются в соответствии с результатами длительного естественного старения тканей. С. Светов

23612. **Обнаружение зараженности грибками целлюлозных текстильных материалов. Роз, Миттон, Гарднер, Лэрд, Бейли** (The detection of fungal growth in cellulosic textiles. Rose G. R. F., Mitton M., Gardner B. J., Laird D. M., Bayley C. H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 2, 99—110 (англ.)

Приведены обзор литературы и исследования авторов по применению спец. техники окрашивания ра-

личных текстильных волокон (лен, хлопок, вискозное волокно, сизаль, джут, пенька) для обнаружения зараженности их микроорганизмами. Наиболее удовлетворительные результаты дает метод, основанный на различии в окраске нитей грибницы и субстрата. При помощи его может быть обнаружено заражение как в суровом, так и в окрашенном материале. Он может быть применен также для оценки степени зрелости хлопкового волокна. Библ. 37 назв. С. Светов

23613 П. **Шлихтование пряжи** (Sizing textile yarns) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 737691, 28.09.55

Пряжу шлихтуют водн. составом, содержащим адипамид политриэтиленгликоля или смесь, или сополимер его с другими полиамидами. Этот состав обладает смазывающими свойствами. Водорастворимые сополимеры для получения шлихты могут быть получены р-цией триэтиленгликольдиаммонийадипата с гексаметилендиаммонийадипатом или себацатом или капролактамом. О. Славина

23614 П. **Шлихта для синтетических волокон.** **Т р о м с д о р ф, А б е л ь** (Schlichte für vollsynthetische Fasern. T r o m m s d o r f f E r n s t, A b e l G e r h a r d) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат ФРГ, 951209, 25.10.56

Установлено, что эффект шлихтования полиакриловой к-той значительно повышается, если в макромолекулу полимера ввести определенные небольшие кол-ва сульфогрупп. Метакриловая к-та (I), содержащая такое кол-во сульфогрупп, растворима в воде и в качестве шлихты для чисто синтетич. волокон превосходит все до сих пор известные виды шлихты из синтетич. полимеров. Вследствие низкой вязкости эти продукты особенно хороши для шлихтования мотков, шпуль, куличей и пр. Предлагается в качестве шлихты для синтетич. волокон применять водн. р-ры полимеров, или сополимеров акриловой (II) и I, в макромолекулы которых введено $\geqslant 0{,}5\%$ сульфогрупп, считая на чистое сухое в-во. Полимеризацию лучше вести с окислительно-восстановительной системой при т-ре 60—90°. В качестве окислителя предпочтительно применять $K_2S_2O_8$. Напр., в сосуд, снабженный мешалкой, обратным холодильником, двумя подводящими приспособлениями и термометром, вводят 550 *мл* воды. Воду нагревают до 80—85°; при этой т-ре в течение 3½ час. при размешивании одновременно из сосудов по каплям подводятся 300 *г* I и р-р 9 *г* $K_2S_2O_8$ в 150 *см*³ воды. I моментально полимеризуется и получается, без значительного повышения т-ры, прозрачный сиропообразный р-р полимера, содержащий 30% сухого в-ва. Р-р полимера, имеющий pH 2,5—3,0, разбавляют холодной или горячей водой. Сухое в-во содержит 1,1% SO_3H-групп и является превосходной шлихтой для полностью синтетич. волокон. Р. Нейман

23615 П. **Состав для беления и подсиньки.** **Р о у э л л** (Liquid blue bleach. R o w e l l B e a t r i c e M.), Канадск. пат. 514761, 19.07.55

Состав представляет собой водн. р-р белящих в-в, содержащих хлор, с добавлением ультрамарина и стабилизатора. Сначала приготавливают р-р ~93,7 вес. ч. воды, 3,1 ч. $CaOCl_2$ и 3,1 ч. безводн. Na_2CO_3; после отстаивания прозрачный р-р сливают и добавляют 0,1 вес.% ультрамарина. С. Светов

23616 П. **Обработка коконов пропиткой и кипячением в вакууме.** **М а ц у с и т а, К и н о с и т а, Х а б у** (眞空滲透煮繭處理方法. 松下紀男, 木下實, 羽生英尚) [下伊那生糸販賣利用農業協同組合連合會天龍社, Симоина сэйси хамбай риё ногё кёдо кумиай рэнгокай тэнрюся]. Японск. пат., 4757, 12.07.55

Предложен способ отварки коконов после пропитки и выдерживания в вакууме. **П р и м е р.** Коконы помещают в вакуум (100 *мм* рт. ст.), заливают холодной водой, затем впускают воздух и осуществляют пропитку коконов. После удаления оставшейся воды создают вакуум (40 *мм* рт. ст.), обезвоживают коконы, впускают воздух, извлекают коконы и оставляют на 1—3 часа для деструкции серицина, после чего закладывают в воду с т-рой 32° и постепенно регулируют т-ру: 65—88—98—93—88°. Подобная обработка увеличивает кол-во нити на 1—2%, а размоточную способность на 20%. В. Гужавин

23617 П. **Способ изменения физического состояния не содержащих металл фталоцианиновых пигментов и применение полученных растворов при крашении.** **П е д е р с е н** (Method for changing the physical state of metal-free phthalocyanine pigments and use of solution of same for dyeing. P e d e r s e n C h a r l e s J o h n) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2741531, 10.04.56

Нерастворимый, не содержащий металл фталоцианиновый пигмент (I) или не содержащий металл галоидированный фталоцианиновый пигмент обрабатывают при т-ре $\leqslant 50°$ гидроокисью, алкоголятом или гидридом щел. металла (в кол-ве $\geqslant 2$ молей на 1 моль фталоцианина) в среде циклогексанола, жидкого первичного или вторичного спирта с прямой цепью, содержащего 2—12 атомов С, или низшего алкоксиэтанола до образования окрашенного р-ра. Целлюлозные волокна окрашивают пропиткой полученными р-рами и последующей обработкой водой или р-рами солей металлов в органич. р-рителе (напр., $CuCl_2$ или $NiCl_2$ в низшем алкильном эфире этиленгликоля) для регенерации на волокне нерастворимого фталоцианинового пигмента. **П р и м е р:** к суспензии 2 ч. тонкоизмельченного I в 1800 ч. $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ при встряхивании прибавляют 3 ч. NaH и получают сине-зеленый р-р. К суспензии 1 ч. тонкоизмельченного I в 50 ч. $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ прибавляют 1 ч. CH_3ONa и получают сине-зеленый р-р. К суспензии 2 ч. тонкоизмельченного не содержащего металл полихлорфталоцианина (содержание $Cl > 45\%$) прибавляют р-р 1 ч. KOH в 60 ч. $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ и 2 ч. воды, нагревают до 50° и размешивают 5 мин., получают темно-зеленый р-р. Хлопковые волокна кипятят 5 мин. с водой и 5 мин. с $HOCH_2CH_2OC_2H_5$, пропитывают р-ром I в $HOCH_2CH_2OC_2H_5$ с добавлением NaH, промывают водой и мылуют при кипении 15 мин. 0,5%-ным р-ром мыла, получают зелено-синюю окраску с хорошей прочностью к мокрым обработкам и трению. В. Уфимцев

23618 П. **Препараты для печати кубовыми красителями.** **К е р т** (Für Textildruck geeignete Küpenfarbstoff — Präparate. K e r t h M a x) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 937583, 12.01.56

Для печати кубовыми красителями по ронгалитно-поташному методу предлагается в состав печатной краски, помимо обычно применяемых в-в, вводить продукт конденсации (I) альдегидов с соединениями, имеющими не менее чем одну атомную группировку: $—N{=}C\cdot(—N{=})_2$ или легко в такие соединения переходящими. Применение I дает возможность увеличить продолжительность лежки напечатанного товара во влажной атмосфере до сушки и запаривания, без изменения интенсивности печати. I вводят в кол-ве 10—30 *г* на 1 *кг* печатной краски. Возможно применение I в смеси с соединениями бора и водорастворимыми силикатами. **П р и м е р.** Ткань печатают машинным, ручным или способом фильмпечати краской, содержащей (в *г* на 1 *кг*): 100 индантрен золотисто-желтого RK, 50 глицерина (или его заменителя), 160—140 воды, 500 загустителя, 100 поташа, 80 ронгалита и 10—30 продукта конденсации дициандиамида, CH_2O и NH_4Cl. Напечатанную ткань после сушки запаривают, окисляют, промывают водой, мылуют, промывают и сушат. Лежка такой ткани перед запариванием в ат-

мосфере с относительной влажностью 65% и т-рой 20° в течение 30 час. не изменяет оттенка и не снижает прочности окраски. З. Панфилова

23619 П. **Способ обработки искусственного волокна для рыболовных сетей. Ясава, Кунии, Акута, Сато, Идэ** (合成纖維漁網糸の加工法. 矢澤將英, 國井時雄, 芥利夫, 佐藤渉, 井出幸三) [鐘淵紡績株式會社, Канэгафути босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 1821, 19.03.55

Найлон, саран и другие синтетич. волокна, применяемые для рыболовных сетей, обрабатывают синтетич. смолами, которые повышают прочность волокон и силу сцепления между волокнами, а также закрепляют крутку. Волокна можно обрабатывать винилацетатом, сополимером винилхлорида и винилиденхлорида, а также сополимером винилацетата и винилхлорида. В качестве р-рителя можно брать бензол, бензин, CCl_4. Крученную нить или сеть погружают в р-р смолы на 30 мин. и потом отжимают. Сушку можно вести на воздухе или теплым воздухом. Син Мех Хен

23620 П. **Эмульсия аминосмолы (типа вода в масле) для обработки текстильных изделий. Кавасима, Симамото** (纖維素製品加工用アミノ樹脂の水中油滴型乳濁液の製造法. 川島正一郎, 島本伸一) [日本油脂株式會社, Нихон юси кабусики кайся]. Японск. пат. 297, 22.01.55

2 *г* метилцеллюлозы растворяют в 20 *г* воды при 90°, охлаждают и прибавляют 80 *г* воды. Смесь гомогенизируют с 3 *г* $CH_3\cdot(CH_2)_{11}NH_2\cdot CH_3COOH$, а затем с 100 *г* 50%-ного р-ра бутилового эфира оксиметилмеламина в смеси бутиловый спирт-ксилол (1 : 1).

Э. Тукачинская

23621 П. **Противоусадочная обработка шерсти. Макисима** (羊毛の防縮法. 牧島邦夫) [田中毛糸紡績合資會社, Танака кэито босэки госи гайся]. Японск. пат. 3200, 12.05.55

Для снижения способности к усадке шерсть (волокна или ткани) обрабатывают неполярными р-рителями. Особенно эффективны сольвент-нафта, уайт-спирит и другие углеводорсды (насыщенные и ненасыщенные с 5—15 атомами С) или бензол, толуол и другие ароматич. соединения. Пример. Серную к-ту (в кол-ве 0,5—5%) смешивают с лигроином, добавляют 1—2% олеиновой к-ты, обрабатывают шерстяное волокно при 20° 5—25 мин., жидкость удаляют центрифугированием, волокно промывают 1%-ным р-ром Na_2CO_3, затем водой и сушат. В. Гужавин

23622 П. **Способ повышения несминаемости, прочности на разрыв во влажном состоянии и безусадочности текстильных изделий. Ауэрбах, Кирмис** (Verfahren zur Verbesserung der Knitterfestigkeit Naßreißfestigkeit und Schrumpfechtheit von Textilien. Auerbach Josef, Kirmis Alexander) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 940646, 22.03.56

Материал пропитывают р-ром мочевины или ее производных (напр., тиомочевины), CH_2O и (или) продукта начальной конденсации указанных компонент, а также водн. эмульсией полимера ненасыщ. эфира, после чего производят полную конденсацию на волокне мочевины и CH_2O. Пример: штапельную ткань пропитывают водн. р-ром, содержащим в 100 *л:* 15 *кг* диметилолмочевины, 2,5 *кг* водн. эмульсии сополимера, 24% (от веса эмульсии) бутилакрилата, 25% винилацетата и 1% акриловой к-ты, 200 *г* олеилтаурина, 400 *г* винной к-ты и мягчитель. Ткань сушат при 70—80° и подвергают термообработке при 160° в течение 6—8 мин. Н. Абрамова

23623 П. **Составы для придания тканям водоотталкивающих свойств и их применение. Перо, Прориоль** (Waterproofing compositions and their use in coating. Peyrot Pierre Pascal, Proriol Jacques) [Soc. des Usines Chimiques Rhone—Poulenc]. Пат. США 2735791, 21.02.56

Состав для обработки хлопчатобумажных или шерстяных тканей или искусств. шелка и других волокнистых органич. материалов представляет собой водн. эмульсию, содержащую (в пересчете на сухой остаток) 20—60 (или 25—50) вес.% полиметилсилоксановой смолы (молекулярное отношение $CH_3 : Si = 1{,}3 - 1{,}7$), 25—50 (или 25—45) вес.% полиметилсилоксанового масла (молекулярное отношение $CH_3 : Si = 1{,}9 - 2{,}1$) и 8—40 (или 8—20) вес.% триэтаноламинтитаната (I), получаемого при взаимодействии эфиров титановой к-ты с триэтаноламином. Для изготовления состава водн. р-р I добавляют к р-ру смолы и масла в органич. р-рителе и эмульгируют смесь в присутствии эмульгатора. Ткань пропитывают разб. эмульсией до привеса (после сушки) 0,5—6% и высушивают при 100—200° в течение 1—30 мин. в сушилке или на каландрах. Напр., смесь (в вес. ч.) 8 I, 25 масла с вязкостью 300 *сст*, 35 р-ра смолы в толуоле (конц-ия 70%), 14 трихлорэтилена, 0,5 олеиновой к-ты и 2 триэтаноламина эмульгируют в 150 ч. воды и разбавляют эмульсию до конц-ии 2%. Ткань обезжиривают в мыльной ванне (10 *г/л*), промывают горячей водой, сушат, погружают на 5 мин. в приготовленную эмульсию, центрифугируют и сушат 10 мин. при 150°. Обработанная ткань при испытании на водопроницаемость (по методике ASTMD — 583—50 T, метод II) выдерживает гидростатич. давление столба воды высотой 14,5 *см* в исходном состоянии и 12,5 *см* после мытья в течение 45 мин. при 55° р-ром, содержащим 0,2% соды и 0,5% мыла. Состав можно использовать также в сочетании с другими водозащитными пропитками, напр. мочевиноформальдегидными смолами. А. Жданов

23624 П. **Способ обработки нитей из синтетических волокон и изделий, полученных из этих нитей** (Procédé de traitement de fils synthétiques, et articles obtenus à l'aide de tels fils) [Société Gangeoise de Bonneterie de Soie]. Франц. пат. 1109596, 31.01.56

Для придания нитям определенной мол. ориентации, крутки и стабилизации их подвергают правой и левой крутке, порядка 300—600, приклеиванию нитей между собой, сушке и легкому запариванию. Пример. Полиамидную нить метрич. номера 200 из 13 волокон запаривают в течение 1 часа в автоклаве под давлением при 130° в атмосфере насыщ. пара, затем выдерживают при 22° в атмосфере с влажностью 65%; подвергают крутке с коэф. 400, проклеивают на спец. машине р-ром поливинилового спирта, сушат на цилиндре и запаривают при 60—65° в течение 0,5 часа. Из нитей правого и левого кручения получают тканьем или вязаньем ткань. И. Фодиман

23625 П. **Регенерация избытка акрилонитрила обработкой паром при цианэтилировании хлопка. Карнс, Грубер** (Recovery of excess acrylonitrile from the cyanoethylation of cotton by steam stripping. Karnes Herman F., Gruber Arnold H.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2731401, 17.01.56

Для регенерации акрилонитрила из реакционной смеси для цианэтилирования целлюлозы (напр., в форме паковок из хлопчатобумажной пряжи) нейтрализуют присутствующую в смеси в качестве катализатора крепкую щелочь к-той (напр., смесью к-т, содержащей H_3PO_4, до pH 5—6), после чего большей части смеси дают стечь в перегонный куб, где она подвергается фракционированной перегонке, а физически удержанную часть смеси отгоняют с паром; если кол-во акрилонитрила достаточно велико, то образуются 2 слоя, после разделения которых акрилонитрил из водн. слоя регенерируют, пропуская дистиллят через перегонный куб. О. Славина

23626 П. **Обработка тканей, применяемых для полировки металлов. Шатлю** (Traitement des tissus utilisés pour le polissage ou l'avivage des métaux. Chatelus C.), Франц. пат. 1052080, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 24, 5692 (нем.)]

Для получения полировочного полотна хлопчатобумажную ткань пропитывают р-ром, содержащим квасцы и иногда $(NH_4)_2SO_4$ или «сульфированный игепон». Напр., предварительно обработанную NaOH хлопчатобумажную ткань пропускают при 100° через 4%-ный р-р квасцов. Полученное таким образом полировочное полотно выдерживает 100—110 час. работы. О. Славина

См. также: Строение шерсти 8308Бх. Латекс для обработки тканей 23409. Колич. определение волокон в смесях 23454. Сточные воды 21904, 21905. Техника безопасности 21950

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

23627. **Структура и деформация коллагеновых волокон. Часть II. Морфология коллагеновых волокон. Крус** (The structure and deformation of collagen fibres. Part II. The morphology of collagen fibres. Cruise A. J.), J. Soc. Leather Trades, Chemists, 1956, 40, № 10, 321—329 (англ.)

Исследование показало, что волокна (В) «коллагенового типа» неоднородны. Было найдено пять морфологич. вариантов этих В: 1. лентообразные В не набухают в кислой среде, не всегда окрашиваются обычными красителями, не свариваются, состоят из плотно уложенных в спирали лент белого цвета. 2. Стекловидные В имеют диаметр больше обычных коллагеновых, не дают пластич. и эластич. деформации и при обычном освещении кажутся стекловидными. 3. Переплетенные В сохраняют свою структуру даже при больших давлениях. 4. В с отростками характеризуются специфич. для каждого данного вида структурой, не набухают в к-тах и щелочах, не окрашиваются красителями, не свариваются. 5. Соединенные или сегментные В имеют вид набухших узелков, расположенных на равных расстояниях друг от друга по длине В. Они прочны, не деформируются, а разрушаются при сжатии, давая характерную картину разрыва. Соотношение этих В «коллагенового типа» изменяется с возрастом объекта. Часть I см. РЖХим, 1956, 38222. Е. Лившиц

23628. **Обезволашивание шкур. Маури** (Delanaje. Mauri Luis), Textil. Supl. téch. y inform., 1956, 3, № 148, 11—14; № 150, 14—17 (исп.)

Обсуждаются реакционная способность шкуры после отмоки, действие на нее воды, к-т, щелочей, солей и ферментов, процесс перехода коллагена в желатину. Рассмотрена микроструктура волокон шерсти. З. Бобырь

23629. **О водородной связи между дубящими соединениями хрома и коллагеном. Страхов И. П.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 3—11

Автор считает неубедительным высказанное Густавсоном положение (Adv. Prot. Chem., 1949, 5), что при хромовом дублении за счет водородных связей взаимодействуют с коллагеном только анионные и нейтр. комплексы Cr. Опыты по дублению коллагена и полиамидов показывают, что предположение об образовании водородных связей между водородом OH-групп анионных и незаряженных комплексов и азотом и кислородом функциональных групп коллагена не имеет достаточных оснований. Прочное связывание полиамидом (сополимерного типа) дубящих соединений хрома различного состава, заряда и величины частиц является результатом их взаимодействия с карбоксильными и аминными группами мол. цепей полиамида. С. Бреслер

23630. **Исследование хромового дубления. Часть II. Определение основности солей хрома. Наюдамма, Джаяраман, Рамасвами** (Studies in chrome tanning. Part II. Determination of basicity of chrome liquors. Nayudamma Y., Jayaraman K. S., Ramaswamy D.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 3, 121—124 (англ.)

Исследован ряд р-ров основных хромовых солей, к которым были добавлены различные органич. к-ты (уксусная, муравьиная, щавелевая, аминоуксусная, виннокаменная, лимонная и др.) в кол-ве от 1 до 5 молей на 1 *г-атом* Cr. Основность определялась по официальному методу и методу Lehigh. Показано, что в присутствии органич. к-т оба метода дают неправильные результаты. Часть I см. РЖХим, 1957, 36444. С. Бреслер

23631. **Регулирование с помощью кислот и солей дубления таннидами из коры *Pithecolobium dulce*. Варма, Матью, Дас** (Effect of acid and salt adjustment in E. I. tannage with Pithecolobium dulce. Varma M. K. Udaya, Mathew E. C., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 3, 110—114 (англ.)

Растительное дубление жестких кож одним экстрактом из *Pithecolobium dulce* дает несколько темную и недостаточно жесткую кожу. Были проведены три серии опытов для выяснения влияния добавок сульфата, формиата и лактата натрия в различных дозировках. Небольшие кол-ва Na_2SO_4 (40 *мг-экв* в *л*) слегка осветляют кожу и придают ей бóльшую твердость, несколько увеличивают выход и немного снижают т-ру сваривания и число продуба. Повышение кол-ва этой соли дальнейшего влияния не оказывает. Аналогично действие формиата и лактата натрия, при этом лактат сильнее увеличивает твердость кожи, а формиат меньше осветляет кожу. З. Лебедева

23632. **Влияние кислот и солей на растительное дубление. Часть I. Влияние некоторых солей на дубление жестких кож. Наюдамма, Джаяраман, Кришнан** (The effect of acids and salts in vegetable tanning — part I. Effect of some salts in sole leather tannage. Nayudamma Y., Jayaraman K. S., Krishnan T. S.), Bull. Centr. Leather Res. Inst. 1956, 3, № 4, 145—162 (англ.)

Были проведены три серии опытов: 1) предварительная обработка голья перед дублением системой $NaCl + NaX + H_2SO_4$; 2) предварительная обработка голья перед дублением системой $NaX + HX$ и 3) добавка NaX в дубильные сока (X означает формиат, ацетат, лактат, оксалат, цитрат, тартрат, остаток двухромовой к-ты и препарат калгон). Обработанное голье дубили ивовым экстрактом. Ацетат, формиат, оксалат, цитрат натрия и калгон увеличивают скорость проникновения таннидов в голье. Хлорид, бихромат, тартрат и лактат натрия не оказывают подобного действия. Действие солей зависит от их конц-ии и от способа их применения (до или во время дубления). На т-ру сваривания готовой кожи изученные соли не влияют. По мере продубливания голья т-ра сваривания сначала растет до определенного предела (89—90°), соответствующего числу продуба ~ 30, а при дальнейшем продубливании снижается и в готовой коже равна 80—82°. Применение солей улучшает цвет кожи и не ухудшает другие физич. свойства кожи. Обработка солями перед дублением увеличивает содержание связанных дубящих,

кожевого в-ва и число продуба, уменьшает кол-во вымываемых водой. З. Лебедева

23633. **Исследование дубления альдегидами. Фейн, Филакьоне** (Tanning studies with aldehydes. Fein M. L., Filachione E. M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 62, № 1, 17—23 (англ.)

Приведены результаты опытов дубления диальдегидами. Были испытаны: янтарный (I), глутаровый (II), 3-метилглутаровый (III), 2,4-диметил-2-метоксиметилглутаровый (IV), α-оксиадипиновый (V), а также три «полиметокси»моноальдегида общей ф-лы CH_3—$[C(OCH_3)H—CH_2]_n$—CHO, для сравнения опыты проводили с глиоксалем и формальдегидом. I, II, III и V готовили в виде 25—50%-ных водн. р-ров и разбавляли до 5% перед употреблением. IV полимеризуется при хранении, но легко переводится в мономер при перегонке под вакуумом. Для дубления мономер разбавляли до 7,5%. Для опытов применяли пикелеванное голье яловки и опойка, обезвоженное ацетоном. Все испытанные альдегиды обладают дубящими свойствами, что выражается в повышении т-ры сваривания и стабилизации волокнистой структуры. Т-ра сваривания достигала для I 75°, для II 84°, для III 78°, для IV 78°, для V 76°, для глиоксаля 83° и формальдегида 89°. И. Этингоф

23634. **Красители для крашения и отделки кожи. Гейстер** (Dyes in colouring and finishing leather. Geister Carl H.), Tanner, 1956, 10, № 9, 14; № 10, 14 (англ.)

Обсуждаются требования, предъявляемые к качеству красителей для различных видов кож. Для перчаточной кожи надо подбирать красители, устойчивые к действию воды и жира, для мебельной — к действию света, воды и р-рителей. Рассмотрено повышение устойчивости к свету велюровой кожи, а также перчаточной, которую можно подвергать хим. чистке. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 56787. И. Этингоф

23635. **Красители и процессы крашения, дающие окраски высокой прочности. Керк** (Dyes and dyeing processes for special properties of color. Kirk J. S.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, 51, № 10, 526—529 (англ.)

Кожи для перчаток, верха одежды и обивки мебели должны иметь ровную окраску высокой прочности к свету, мытью с мылом и сухой чистке. Наиболее пригодными для этого являются следующие группы красителей: 1) прямые и хромирующиеся, 2) нерастворимые азокрасители, 3) эфиры лейкосоединений кубовых красителей, 4) сернистые красители. Прямые и хромирующиеся красители дают очень прочные окраски и не требуют больших изменений в процессах дубления. Металлизируемые красители дают окраски прочные к сухой чистке, прямые красители с последующей обработкой катионовыми смолами дают окраски, прочные к мытью с мылом. Нерастворимые азокрасители употребляются для крашения перчаточной и обивочной кожи и дают окраску высокой прочности к мытью с мылом. Эфиры лейкосоединений кубовых красителей применяются для крашения дубленой неотделанной обивочной замши и перчаточной кожи. Крашение ведется в кислой среде. Сернистыми красителями окрашивают обивочную замшу. Они дают высокопрочные окраски переходных тонов: рыжевато-коричневого, зеленовато-голубого и серого, не дают хорошего красного цвета. Ими нельзя красить кожу растительного дубления, так как танниды изменяют оттенок окраски. Е. Лившиц

23636. **Жирование сульфированными маслами. Мустя** (Problema ungerii cu uleiuri sulfatate indigene. Mustea I.), Ind. uşoara, 1957, 4, № 4, 150—153 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены свойства трех марок сульфированных масел MVP, A и SM, производимых тимишоарским хим. з-дом. Приведены результаты опытов по жированию кожи маслами различной степени сульфирования. Смешивание их с натуральными жирами рекомендуется производить на кожевенных з-дах. Б. Энглин

23637. **Снижение водопромокаемости юфтевых кож. Семенова В. Н.**, Легкая пром-сть, 1957, № 9, 26—27

Изучена зависимость степени водопромокаемости юфти от обработки ее жировой смесью, содержащей полиизобутилен, обработки р-ром желатины и дополнительной обработки петролатумом. Выявлена возможность замены синтетического каучука СКБ полиизобутиленом в «основе» для жировой смеси ЦНИКП-1. Обработка юфти р-ром желатины (перед жированием) снижает водопромокаемость юфти. Снижению этого показателя способствует также обработка юфти петролатумом. О. М.

23638. **Об отделке покрывными красками на основе синтетических смол свиной кожи с искусственным лицом (кона-кожа). VI. Штатер, Херфельд, Хертевиг, Мозер** (Über die Deckfarbenzurichtung von Schweinsoberleder mit korrigiertem Narben (Konaleder) unter Mitverwendung synthetischer Binder. (Untersuchungen zur Herstellung von Schweinsleder VI). Stather F., Herfeld H., Härtewig K., Moser H.), Gesamm. Abhandl Dtsch. Lederinst. Freiberg/Sa., 1956, № 13, 37—68 (нем.)

Испытания отделки свиной кожи с искусств. лицом (кона-кожи) покрывными красками на основе синтетич. смол (Eukanolbinder Lubronbinder и др.) привели к выявлению оптимальных рецептур и режимов работы с учетом наилучшего внешнего вида кожи, ее блеска, эластичности, грифа, а также водо-, паро-, воздухопроницаемости, прочности и гибкости пленки, ее устойчивости против сухого и влажного трения и растворимости в ацетоне. Нижний слой покрытия, служащий грунтом, лучше всего составлять на основе Corialgrund O konc. без мягчителей и пигментов. Следующие 1—2 слоя покрытия состоят из комбинации покрывных красок на основе белковых в-в и искусств. смол (наносят плюшем). Затем 1—2 слоя наносят пульверизатором для выравнивания покрытия. Последняя аппретура, дающая глянец, должна быть на основе чисто белковых покрытий. Перед нанесением следующего слоя покрытие необходимо хорошо просушивать. После грунтовки рекомендуется утюжить гладкой плитой, после нанесения покрытия плюшем и пульверизатором нарезать нежную искусств. мерею, а после глянца гладить опять гладкой плитой. Т-ра и давление пресса подбираются соответственно термопластичности искусств. смол. Правильная фиксация пленки формалином играет решающую роль: слишком интенсивная фиксация уменьшает эластичность пленки, слишком слабая фиксация дает мягкую непрочную пленку, плохо переносящую утюжку и трение. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 65161. З. Лебедева

23639. **Об определении коэффициента дубности жестких кож. Овруцкий М. Ш., Пугач Е. Д.**, Легкая пром-сть, 1957, № 9, 21—22

Применяемые для дубления жестких кож синтетич. дубители (напр., синтаны СПС и ПЛ) содержат азот, что влияет на показатель коэф. дубности. Максим. кол-во некожевого азота можно обнаружить, определяя содержание азота в вымываемых по методу Кьельдаля. О. М.

23640. **Природа таннидов *Terminalia chebula* (миробалан). Скария, Барат, Дас** (Nature of tannins in terminalia chebula. Scaria K. J., Barat

S. K., Das B. M.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1956, 3, № 2, 70—75 (англ.)

Микробалановые орешки экстрагировали ацетоном, высушенный в вакууме ацетоновый экстракт растворяли в воде и разделяли на 3 фракции экстрагированием этилацетатом при pH 7,0 (I фракция), при pH 1,0 (II фракция) и экстрагированием нерастворимого в этилацетате остатка метанолом (III фракция). Часть каждой фракции подвергалась гидролизу кипячением с обратным холодильником. Затем определяли мол. вес, гидратационную воду и кривые потенциометрич. титрования для всех трех фракций до и после гидролиза. Танниды (Т) миробалана имеют сложный состав и разную степень полимеризации. Основное кол-во Т составляет II фракция, которая имеет значительную буферную емкость и почти не изменяется при гидролизе. Она является наиболее характерной составной частью Т миробалана. Фракция I представляет собой высокомолекулярную, сильно гидратированную часть экстракта; при гидролизе деполимеризуется, гидратация уменьшается. Фракция III является наиболее простой частью Т миробалана с наименьшим мол. весом. Гидролиз не изменяет видимо ее хим. структуру (кривые титрования до и после гидролиза почти одинаковы), но незначительно деполимеризует. З. Лебедева

23641. **Производство дубильных экстрактов. Никитин Д. В.**, Легкая пром-сть, 1957, № 11, 67—69

Обзор развития дубильно-экстрактового произ-ва. О. М.

23642. **О рациональном смешивании желатина. Вириик Д., Есакова Р., Смирнова В.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 5, 34

Предложено подбирать производственные партии желатины в товарные партии по показателю прозрачности. Необходимо избегать смешивания партий желатины, значительно отличающихся по показателю прозрачности, так как этот показатель не складывается аддитивно, а бывает фактически ниже средневзвешенных расчетных величин. О. М.

23643. Казеин. **Доброчинский** (Kazeina. Dobroczyński Witold), Przegl. mleczarski, 1956, 4, № 8-9, 29—30 (польск.)

Популярная статья. О. М.

23644. **Промышленность искусственной кожи. Алексеенко В. И.**, Легкая пром-сть, 1957, № 11, 62—66

Описано развитие (за 25 лет) и современное состояние произ-ва заменителей кожи. О. М.

23645. **Повышение эксплуатационных свойств заменителей кожи с нитроцеллюлозными покрытиями. Лахтин А. Л., Писаренко А. П.**, Легкая пром-сть, 1957, № 10, 29—31

Изучено влияние некоторых добавок на замедление процесса старения нитроцеллюлозных покрытий заменителей кожи. Приготовленные из нитроцеллюлозы пленки, содержащие касторовое масло, окись цинка и различные добавки (мочевину, паранитроанилин, фталоцианиновый голубой пигмент, алый и желтый пигмент), выдерживали при 90° в термостате и при 36° в федометре. Добавки оказывают большое влияние на замедление процесса старения и их можно использовать в производственных рецептах нитроцеллюлозных покрытий заменителей кожи. В качестве защиты от действия УФ-лучей на нитроцеллюлозные пленки рекомендуется наносить защитный лаковый слой, содержащий флуоресцирующие в-ва. О. М.

23646. **Вопросы проклейки при выработке искусственных кож. Радноти** (A rostműbor ragasztási problémái. Radnóti László), Bőr és cipőtechn., 1956, 6, № 1, 7—10 (венг.)

Обсуждается прочность искусств. кожи, полученной с применением различных волокон (целлюлозных, кожевенных хромового и растительного дубления) и связующих (игетекс S_3). Г. Юдкович

23647. **Ускоренные методы химического анализа искусственного каракуля на вискозном волокне. Хорошая Е. С., Лыкова А. Н., Либерова Р. А.**, Легкая пром-сть, 1957, № 10, 47—48

Качество пропитки волокна в произ-ве искусств. каракуля зависит от степени поликонденсации смолы на волокне. Для контроля качества пропитки и термообработки разработаны ускоренные методы определения общего содержания смолы на волокне и содержания не законденсированной смолы на волокне. Для растворения мочевино- и меламиноформальдегидной смолы применяют 20%-ный р-р муравьиной к-ты. О. М.

23648 Д. **Взаимодействие полупродуктов и окислителей при крашении меха. Чацкий П. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1957

23649 Д. **Особенности производства обувных картонов с применением различных видов кожевенных волокон и проклеивающих материалов. Баркан М. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1957

23650 П. **Клей для приклеивания полов из твердых волокнистых материалов. Фогель** (Klebemittel für Hartfaserfußbodenplatten oder Holzdielen auf Beton. Vogel Reinhard Ernst) [Aug. Elhardt Söhne K. G.]. Пат. ФРГ 879136, 11.06.53

Клей для приклеивания твердых настилов или деревянных полов на каменную или деревянную основу содержит цемент в смеси с 8—15% казеина, животного клея или декстрина. В случае присутствия казеина клей может также содержать 0,5—2% NaF или такое же кол-во ди- или тринатрийфосфата; в случае использования животного клея в состав вводят 2—5% тиомочевины. Цемент может быть частично (до 50%) заменен золой буроугольных фильтров, а в качестве наполнителя в клей можно вводить до 30% тонкой кварцевой муки. А. Жданов

23651 П. **Клей. Фогель** (Klebmittel. Vogel Reinhard Ernst) [Aug. Elhardt Söhne K. G.]. Пат. ФРГ 941215, 5.04.56

Доп. к пат. ФРГ 879136 (см. пред. реф.).

Клей отличается тем, что к массе добавляют до 100% тонкого песка, а цемент полностью заменяют золой буроугольных фильтров. М. Альбам

23652 П. **Составы на основе казеина. Солзберг** (Casein compounds. Salzberg Harold K.) [The Borden Co.]. Пат. США 2748009, 29.05.56

Предложен способ получения продуктов взаимодействия казеина с алкилпроизводными имидазола или имидазолина. Полученное соединение хорошо растворяется в смеси воды со спиртом или с другими смешивающимися с водой р-рителями, но не растворяется отдельно в воде или в органич. р-рителях. Лучшие результаты получаются, если заместитель содержит 10—12 атомов С. Рекомендуются следующие соединения: солянокислые 1-оксиэтил-2-гептадеценилимидазол, 1-аминоэтил-2-гептадеценилимидазол, 2-гептадецилимидазол, 2-гептадецилимидазоцин, 2-ундецилимидазолин. Указанные соединения применяют в кол-ве 1,25 ч. на 5 ч. казеина. Получаемые из р-ра пленки этого продукта устойчивы к действию воды и водн. р-ров к-т, щелочей и солей, а также безводн. органич. р-рителей. Пример: 5 ч. казеина смешивают с 1 ч. воды и 1,25 ч. 1-оксиэтил-2-гептадеценилимидазола (торговое название «амин 220»). Смесь пропускают через ленточный пресс, высушивают и измельчают в порошок. И. Этингоф

23653 П. **Способ получения клея. Дембы** (Sposób otrzymywania kleju. Demby Bohdan) [Skarb Państwa. Ministerstwo Przemysłu Mięsnego i Mleczarskiego-Centralny Zarząd Przemysłu Mleczarskiego]. Польск. пат. 37935, 23.06.55

Отходы, получаемые при сепарации молока, измельчают и обрабатывают р-ром аммиака и мочевины до полного превращения массы в однородный текучий клей. Этот клей нагревают в течение 2 час. до 60°, затем смешивают с загущенной сывороткой до содержания сухих в-в ~ 60—70% и обрабатывают консервирующими средствами, напр. бензойной или салициловой к-той в кол-ве 60 *г* на 100 *кг* клея. Полученный клей может применяться в переплетном деле, фотографии и как канцелярский клей. М. Рейбах

См. также: Исследования белков 21624, 23655; 8275—8278Бх, 8305Бх, 8320Бх. Методы анализа 21220. Дубильные в-ва 8804Бх, 8807Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

23654. **Макромолекулярные вещества. Вен** (Les macromolécules. Vene J.), Bull. Union physiciens, 1957, 51, № 435, 449—455 (франц.)

Популярная статья. Н. Платэ

23655. **Спиральное строение белковой молекулы. Наката** (たんぱく分子のらせん構造. 中田修), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc. Japan, 1955, 10, № 8, 292—293 (японск.)

23656. **Дисперсия оптического вращения простых полипептидов. I. Моффитт, Ян Жэнь-цзы** (The optical rotatory dispersion of simple polypeptides. I. Moffitt William, Yang Jen Tsi), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1956, 42, № 9, 596—603 (англ.)

Выводится альтернативное феноменологич. ур-ние, описывающее сложную дисперсию оптич. вращения, наблюдающуюся для полипептидов в спиральной конфигурации: $[m'] = a_0\lambda_0^2(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1} + b_0\lambda_0^4(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-2}$ (1). Здесь $[m']$ означает приведенное «мономерное» вращение и связано с обычным уд. вращением $[\alpha]$ соотношением $[m'] = (3/n_\nu^2 + 2)[\alpha]M/100$, где n_ν — показатель преломления среды (р-рителя), а M — мол. вес «эффективного» звена (для гомополимера — мономерного звена). Константы b_0 и λ_0 ур-ния (1) являются более или менее инвариантными характеристиками самой спиральной конфигурации и не должны зависеть от т-ры, р-рителя и природы боковых цепочек, тогда как a_0 зависит именно от этих факторов. Измерения $[m']$ для поли-γ-бензил-L-глютамата и поли-α-L-глютаминовой к-ты в различных р-рителях подтверждают правильность ур-ния (1) и, кроме того, позволяют наблюдать у этих полипептидов фазовый переход α-спираль ⇄ клубок, обусловленный изменением т-ры или состава р-рителя. Хотя по данным этих измерений не удается установить, являются ли спирали левыми или правыми, они исключают возможность существования их в виде рацемич. смеси. С. Френкель

23657. **Применение инфракрасных спектров поглощения в химии целлюлозы. Собуэ, Табата** (赤外線吸收スペクトルの纖維素化學への應用. 祖父江寛, 田畑米穂), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, 11, № 7, 418—424 (японск.)

23658. **Исследования по характеристике бензольного ядра в макромолекулах пластических материалов. Хенникер, Дюбуа, Жакке, Жиже** (Recherches sur la caractérisation du noyau benzénique dans les macromolécules des plastiques. Henniker J., Dubois P., Jacqué L., Giger A., m-me), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 3, 38, 41—45; № 4, 47—50 (франц.)

Спектроскопическое исследование различных полимеров, содержащих в цепи бензольные ядра. Рассмотрено влияние заместителей и природы соседних с бензольным ядром атомов цепи на характер спектра. Н. Платэ

23659. **Структурные изменения в политрифторхлорэтилене, вызванные тепловой обработкой. Ивасаки, Аоки, Кодзима** (The structural changes produced by the heat treatment of polytrifluorochloroethylene. Iwasaki Machio, Aoki Michiro, Kojima Rimpei), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 110, 377—380 (англ.)

При нагревании политрифторхлорэтилена в течение 2 час. при 300° в вакууме в спектре этого полимера появляются сильные полосы при 5,60 и 7,34 μ вследствие образования концевых двойных связей по р-ции $—CFCl—CF_2—CFCl—CF_2— \rightarrow —CF{=}CF_2 + CFCl_2—CF_2—$. При нагревании на воздухе появляется полоса при 5,31 μ, указывающая на образование карбонильных групп; механизм образования этих групп не ясен. А. Праведников

23660. **Факторы рассеяния частиц для палочек с неоднородным распределением масс. Применение к молекулярной конфигурации миозина. Холцер, Райс** (Some particle scattering factors for rods with inhomogeneous mass. distributions. Application to the molecular configuration of myosin. Holtzer Alfred, Rice Stuart A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4847—4851 (англ.)

Теоретически рассмотрено рассеяние света палочками, состоящими из трех участков различной длины с различой плотностью рассеивающих центров. Функция $P(\theta)$, выражающая угловую зависимость интенсивности рассеянного света, представляет собой в этом случае сумму 6 различных факторов для палочек (длины которых связаны с длинами участков) с весами, зависящими от плотности и относительного числа рассеивающих центров в участках. Полученная функция $P(\theta)$ применена к эксперим. данным по светорассеянию р-ров миозина, молекула которого состоит из трех линейных участков (два L-меромиозина и один H-меромиозин). Подсчитаны теоретич. функции $P(\theta)$ для двух возможных расположений этих участков: LLH и LHL. Эксперим. данным отвечает расположение LLH. О. Птицын

23661. **Исследование строения разветвленного полистирола методом светорассеяния. Соболева И. Г., Маклецова Н. В., Медведев С. С.** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 619—623 (рез. англ.)

Путем графт-полимеризации меченного C^{14} стирола в присутствии бромированного линейного полистирола получен разветвленный полистирол с известной степенью разветвленности. По светорассеянию при трех углах методом Цимма определены мол. вес и размер полученных молекул. Полученные данные показывают, что параметр $h_T/M^{1/2}$ и $h_0/M^{1/2}$ уменьшается с увеличением степени разветвленности (h_T и h_0 — размер молекул и

в толуоле и циклогексане при т-ре на 3° выше точки осаждения). Исследуемые полимеры имели на 3500 мономерных звеньев в цепи 0,5—1,3 ветвей. Измерения характеристич. вязкости показали, что отношение $(M[\eta])^{1/3}/M^{1/2}$ уменьшается с разветвленностью.

Ю. Липатов

23662. **Определение увеличения объема линейных полимеров по рассеянию света. Миякэ** (鎖状高分子の擴がりについて。光散亂よりの擴がりの決定法。三宅康博), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1957, № 104, 49—54 (японск.)

Измерено светорассеяние фракционированного полистирола (мол. вес 291 900) в метилэтилкетоне и в смеси метилэтилкетона и пропилового спирта при 25 и 45°. Среднеквадратичное расстояние между концами цепи составляет 415,4 A при 25° и 389,7 A при 45° в метилэтилкетоне и 380,4 A при 25° и 400,7 A при 45° в указанной смеси р-рителей.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 9, 6283. H. Chihara

23663. **Поли-*н*-гексилметакрилат. IV. Вязкость и светорассеяние разбавленных растворов. Чинаи** (Poly-*n*-hexyl methacrylate. IV. Dilute solution properties by viscosity and light scattering. Chinai Suresh N.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 413—427 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследованы вязкость и светорассеяние разб. р-ров 8 фракций поли-*н*-гексилметакрилата, полученного полимеризацией в эмульсии. Установлено соотношение между характеристич. вязкостью в идеальном р-рителе, изопропаноле при крит. т-ре 32,6° и в неидеальном р-рителе метилэтилкетоне: $[\eta]_{\theta}^{32,6} = 4,30 \cdot 10^{-4} M^{0,50}$ и $[\eta] = 2,12 \cdot 10^{-5} M^{0,78}$. На основании данных по асимметрии светорассеяния вычислены размеры молекул в различных р-рителях и установлено, что в изопропаноле $(\overline{r^2})^{1/2} = 0,58\ M_w^{0,50}$ и в метилэтилкетоне $(\overline{r^2})^{1/2} = 0,38\ M_w^{0,55}$. Результаты сопоставлены с полученными ранее данными для других алкилметакрилатов. Найдено, что степень вытянутости алкилметакрилатов уменьшается в ряду: поли-*н*-гексилметакрилат > полиметилметакрилат > полиэтилметакрилат > поли-*н*-бутилметакрилат; такая зависимость связывается с различным влиянием размеров боковых групп на гибкость цепи. Часть III см. РЖХим, 1957, 37847 Ю. Липатов

23664. **Структура молекулы полиэтилена. VI. Определение молекулярного веса из асиммметрии светорассеяния. Мус, Билмейер, VII. Вязкость расплава и влияние молекулярного веса и разветвленности. Петиколас, Уоткинс. VIII. Среднечисленный молекулярный вес, определенный криоскопически. Ашби, Рейтенаур, Хаммер. IX. Средневесовой молекулярный вес и характеристическая вязкость линейного полиэтилена. Аткинс, Мус, Смит, Пеский** (The molecular structure of polyethylene. VI. Molecular weight from dissymmetry of scattered light. Muus L. T., Billmeyer F. W., Jr. VII. Melt viscosity and the effect of molecular weight and branching. Peticolas W. L., Watkins J. M. VIII. Number-average molecular weight by cryoscopy. Ashby C. E., Reitenour J. S., Hammer C. F. IX. Weight-average molecular weight and intrinsic viscosity of linear polyethylene. Atkins J. T., Muus L. T., Smith C. W., Pieski E. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5079—5082; 5083—5085; 5086—5088; 5089—5091 (англ.)

VI. Для ряда образцов разветвленного полиэтилена (I) высокого давления путем определения асимметрии светорассеяния при различных углах найдены средневесовые значения мол. весов. Вычисление мол. весов проводилось методом Цимма. Часть исследованных образцов дает обычную линейную зависимость (Hc/τ) от $\sin^2\theta/2 + kc$ без каких-либо спец. очисток р-ров. Однако в ряде случаев зависимости Цимма сильно искажены; после ультрацентрифугирования таких р-ров получается линейная зависимость Цимма. Центрифугирование удаляет максимум 5% в-ва. На основании определения средневесовых мол. весов, лежащих в пределах 350 000—615 000, путем сравнения характеристич. вязкостей разветвленных и линейных I, имеющих одинаковый мол. вес, оценены индексы длинных разветвлений образцов. Отношение средневесового мол. веса к среднечисленному, найденному из данных осмометрии, достигает 11—18, что указывает на широкое распределение мол. весов в исследованных образцах.

VII. При низких скоростях сдвига измерены вязкости расплава разветвленного и линейного I различных мол. весов. Установлено, что для линейного полимера

$$\lg \eta_T = 3.4 \lg \overline{M}_w - C(T) \qquad (1)$$

где η_T — вязкость расплава (в *пуаз*), T — т-ра и $C(T)$ — функция T. При 150° $C(T) = 11,6$. Форма ур-ния (1) идентична с формой ур-ний, полученных для вязкости расплавов других полимеров. Установлено, что вязкость полимера экспоненциально уменьшается с увеличением числа коротких разветвлений (индекс N_c) до достижения постоянного значения при больших N_c. В предположении, что эти изменения связаны с изменениями свободного объема ур-нием $\eta = A\exp(B/v_f)$, где A и B — константы и v_f — приведенный свободный объем, т. е. разность между свободным объемом при T°K и экстраполированным к 0°K, деленная на последний, найдены отношения вязкостей линейного и разветвленного полимеров в виде

$$\eta\,(\text{разв.})/\eta\,(\text{лин.}) = \exp B\,[1/v_f\,(\text{разв.}) - 1/v_f\,(\text{лин.})].$$

Принимая что свободный объем пропорционален числу ветвей $v_f\,(\text{разв.}) = a + bN_c$ авторы находят

$$\eta\,(\text{разв.}) = \eta\,(\text{лин.}) \cdot \exp[-\theta N_c/(qN_c + 1)],$$

где $\theta = bB/a^2$ и $q = b/a$. По этому ур-нию для случая $qN_c \ll 1$ вычислены вязкости линейного полимера равного мол. веса. При вязкостях в пределах $2,8 \cdot 10^4$—$6 \cdot 10^8$ *пуаз* и мол. весах $5 \cdot 10^4 - 10^6$ поправки на вязкость разветвленного полимера составляют $\exp(2,35\ N_c)$, (так как $\theta = 2,35$) и изменяются от 1 до 3000. Найдено, что $\lg \eta \exp(2,35\ N_c) = 11,6 + 3,4 \lg \overline{M}_w$ или $\eta = 3,01 \cdot 10^{-12} \overline{M}_w^{3,4} \exp(-2,35\ N_c)$. С введением поправки ур-ние (1) применимо также к разветвленным полимерам.

VIII. Определены среднечисленные мол. веса I методом криоскопии. Понижение т-ры замерзания р-ра I в гексахлорбензоле было измерено с точностью 10^{-4} градуса с помощью термистора. Воспроизводимость результатов составляет ±10% в интервале мол. весов 5000—50 000. Найденный среднечисленный мол. вес совпадает с определенным осмометрически, если диффузия низкомолекулярных фракций при осмотич. определениях невелика. Не установлено связи между среднечисленным мол. весом. и вязкостью р-ров или расплавов I.

IX. Установлена связь между средневесовым мол. весом. линейного I, найденным по светорассеянию, и $[\eta]$ в α-хлорнафталине при 125° $[\eta] = 4,3 \cdot 10^{-4} \overline{M}_w^{0,67}$ *дл/г*. Найдены также зависимости 2-го

33*

вириального коэф. и среднеквадратичного расстояния $\bar{r}$ между концами цепи с мол. весом вида $A_2 = 0,06\overline{M}_w^{-0,35}$ *м моль г*$^{-2}$ и $(\overline{r_z^2})^{1/2} \approx 2,2\overline{M}_w^{0,5}$. Часть V см. РЖХим, 1956, 25852. Ю. Липатов

23665. **Растворы высокополимеров. IV. Осмотическое давление разбавленных растворов Na-карбоксиметилцеллюлозы. V. Вязкость и двулучепреломление в потоке растворов полиэлектролита из линейных и глобулярных молекул. VI. Осмотическое давление растворов полиэлектролитов из линейных и глобулярных молекул.** **Иноуэ** (鎖狀高分子の溶解狀態に關する研究. 第4～6報. 井上友治), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 816—829 (японск.)

IV. Обсуждены аномалии осмотич. давления р-ров Na-карбоксиметилцеллюлозы в области низких конц-ий.

V. Измерены вязкость и двулучепреломление этерифицированных продуктов амилозы, гликогена, амилопектина и обсуждено влияние их величины на форму молекул.

VI. Определено осмотич. давление этих продуктов. Часть III см. РЖХим, 1957, 30865.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 11, 7808. T. Katsurai

23666. **Вязкость карбоксиметилдекстрана в разбавленных растворах HCl. Уинтер, Папазян** (The viscosity of carboxymethyldextran in dilute HCl solutions. Winter Stephen S., Papazian Louis A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1142—1144 (англ.)

HCl и NaCl сходным образом влияют на приведенную вязкость водн. р-ров карбоксиметилдекстранов (I), полученных р-цией декстрана с монохлоруксусной к-той в 20%-ном NaOH. В обоих случаях η_{sp}/c убывает с ростом конц-ии HCl или NaCl, постепенно приобретая обычный для незаряженных полимеров характер $(d(\eta_{sp}/c)/dc = \text{const} \geqslant 0)$. Сокращение гидродинамич. объема I протекает, однако, по двум разным механизмам. В кислых р-рах общий ион гидрония подавляет ионизацию, тогда как в солевом р-ре происходит обычная нейтр-ция зарядов макромолекул противоионами. Наряду с этим оба электролита оказывают на I высаливающее действие, приводящее к более плотному свертыванию макромолекул. В соответствии с этим характеристич. вязкости, измеренные в таких р-рах, не отражают естественную конфигурацию молекул полиэлектролита в отсутствие электростатич. отталкиваний между сегментами. С. Френкель

23667. **Акриловые полимеры. V. Вискозиметрическое поведение полиэтилакрилата в различных растворителях.** **Сумитомо, Хатихама** (アクリル酸エステル樹脂に關する研究. 第5報. 種々の溶媒中におけるポリアクリル酸エチルの粘度的擧動. 住友宏, 八浜義和), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 127, 479—482 (японск.)

В эмпирич. соотношении между характеристич. вязкостью $[\eta]$ и степенью полимеризации вида $[\eta] = kp^{\alpha}$ для р-ров полиэтилакрилата в $CHCl_3$, C_6H_6, этилацетате и CH_3OH определены $k \cdot 10^3$ (100 *см*^{3} на 1 *г*) и α, равные соответственно для указанных р-рителей 7,20 и 0,68; 6,06 и 0,67; 5,45 и 0,66; 6,14 и 0,55. Значение *p* определено из измерений вязкости в р-ре ацетона при 30° по ур-нию $[\eta] = 5,53 \cdot 10^{-3}p^{0,66}$. На основании величин $[\eta]$ и констант Хаггинса указанные р-рители по растворяющей способности расположены в ряд: $CHCl_3 > C_6H_6 >$ этилацетат $> (CH_3)_2CO > CH_3OH$. Часть III см. РЖХим, 1956, 61703.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 5, 4043. Eiichi Wada

23668. **Представления о структурной вязкости разбавленных растворов (распространение соотношения вязкость — концентрация).** **Шурц** (Die Darstellung der Strukturviskosität von Verdünnten Lösungen (Eine Erweiterung der Viskositäts-Konzentrations-Beziehung. Schurz J.), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 3, 454—460 (нем.)

Уравнение Хаггинса распространяется на неньютоновские разб. р-ры при учете влияния на вязкость отдельных частиц и их взаимодействия.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 3, 1422. B. P. Muschlitz

23669. **Молекулярный вес, определяемый по характеристической вязкости.** **Кодэра** (固有粘度—分子量の關係式で求めた分子量の性質. 小寺明), 科學, Кагаку 1957, 27, № 1, 38—39 (японск.)

Рассмотрены причины различия в значениях мол. весов, определенных по вязкости, светорассеянию и осмотич. давлению.

Chem. Abstr., 1957, 51, № 8, 5503. Hideaki Chihara

23670. **Изучение полиакрилонитрила. V. Фракционирование полиакрилонитрила.** **Кобаяси** (ポリアクリロニトリルに關する研究. 第5報. ポリアクリロニトリルの分別. 小林秀彦), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 129, 18—24 (японск.; рез. англ.)

Показано, что при фракционировании полиакрилонитрила лучшие результаты получаются при применении в качестве р-рителя оксиацетонитрила и осаждающего агента смеси бензола с этиловым спиртом. Обсуждается поведение молекулы полиакрилонитрила в оксиацетонитриле. Часть IV см. РЖХим, 1958, 13380. Из резюме автора

23671. **Микроскопическое исследование диффузии водных растворов кислот и щелочей через поликапролактам.** **Долежел** (Mikroskopické sledování difuse vodnych roztoků kyselin a zásad polykaprolaktamem. Doležel Břetislav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 447—452 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Предложен метод микроскопич. изучения диффузии водн. р-ров щелочей и к-т в поликапролактам. Метод основан на измерении изменения окраски поликапролактама, окрашенного подходящим индикатором. Оценены коэф. диффузии и энергии активации диффузии для 0,1; 0,5 и 1 н. р-ров соляной и серной к-т, для 0,1 н. р-ра уксусной и лимонной к-т и 1 н. р-ра NaOH. Показано, что энергия активации изменяется с изменением состава диффундирующего реагента и с изменением его конц-ии. Исследование времени прохождения диффундирующего в-ва через слой поликапролактама, нанесенный на металл в качестве защитного покрытия, показало, что оно резко различно для к-т и щелочи. Наличие в защитном слое, полученном методом огневого распыления, крупных пор и сферолитов, существенно отражается на защитных свойствах. Резюме автора

23672. **Зависимость знака двойного лучепреломления в потоке от концентрации раствора полимера.** **Фрисман Э. В., Архипова Э. Н.** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 3, 491—493

Измерена величина динамич. двойного лучепреломления Δn фракции полистирола ($M = 1,5 \cdot 10^6$) в диоксане. Обнаружена зависимость знака Δn от конц-ии р-ра. Это явление авторы объясняют увеличением деформационного двойного лучепреломления с ростом конц-ии р-ра и уменьшением роли эффекта формы в динамич. двойном лучепреломлении при увеличении конц-ии р-ра. С. Котляр

23673. **Структура и свойства твердых цепных полимеров.** **Нитта** (固態鎖狀高分子の構造と物性. 仁田勇), 化學の領域, Кагаку но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 3, 1—11 (японск.)

Обзор. Библ. 29 назв. Л. Ф.

23674. **Новейшие усовершенствования методов дифракции рентгеновских лучей, применяемых для**

изучения волокон и высокополимеров. **Легран** (Récents perfectionnements des méthodes de diffraction des rayons X appliquées à l'étude des fibres et des hauts polymères. Legrand C.), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 399—406 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 35083, 43389. О. Ив

23675. **Кристаллическая структура поликапроамида — найлон-6. Холмс, Банн, Смит** (The crystal structure of polycaproamide: Nylon 6. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J.), J. Polymer Sci., 1955, 17, № 84, 159—178 (англ.; рез. франц., нем.)

Кристаллическая структура найлона-6 исследована на основе данных по рентгеновской дифракции растянутых волокон. Установлено, что элементарная ячейка содержит 8 элементарных единиц $-NH-(CH_2)_5CO-$ и является моноклинной с a 9,56, b 17,24, c 8,01А, β 67,5°. Вычисленная плотность равна 1,23 при значении 1,16, найденном экспериментально. Авторы полагают, что группы CH_2 располагаются в одной плоскости, а амидные группы наклонены под углом 7° к плоскости (001). Цепи в плоскости расположены таким образом, что создаются условия для возникновения между ними максим. числа водородных связей. Т-ра плавления найлона-6 сопоставлена с т-рой плавления найлона-66; более низкая т-ра в первом случае объясняется не нечетностью числа CH_2-групп, а особыми условиями распространения колебаний вдоль сегментов с нечетным числом CH_2-групп. Ю. Липатов

23676. **Ступене- и спиралеобразный рост кристаллов высокополимеров. Фишер** (Stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren. Fischer E. W.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 9, 753—754 (нем.)

Краткий обзор. Библ. 11 назв. О. Ив

23677. **К кинетике кристаллизации высокополимеров. Кале, Стюарт** (Zur Kristallisationskinetik in Hochpolymeren. Kahle B., Stuart H. A.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 485—488 (нем.)

Установлено, что скорость образования центров кристаллизации при кристаллизации высокополимеров описывается ур-нием $I = I_0 \exp[-Q/kT - A/kt \cdot (T_s - T)]$, где Q — энергия активации, A — константа, T_s — т-ра плавления. Это ур-ние может быть выведено теоретически на основе предлагаемого авторами механизма кристаллизации. Отличие условий образования центров кристаллизации в полимерах и низкомолекулярных в-вах заключается в том, что поверхностная энергия при росте центров изменяется пропорционально 1-й степени радиуса кристаллизующегося пучка молекул, а не 2-й степени, как при кристаллизации низкомолекулярных в-в. Температурная зависимость скорости роста центров кристаллизации у полимеров такая же, как у низкомолекулярных в-в. На основании этого рассматривается скорость роста сферолитов. Ю. Липатов

23678. **Изучение кристалличности полихлортрифторэтилена инфракрасным методом. I. Измерение степени кристалличности. Мацуо** (Crystallinity studies of polychlorotrifluoroethylene by infrared method. I. Measurement of the degree of crystallinity. Matsuo Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 593—597 (англ.)

Исследованы ИК-спектры полихлортрифторэтилена в отожженной и закаленной модификациях и в расплаве при 230°. Определены интенсивности и дихроизм полос. Степень кристалличности определена по «кристаллической» полосе 440 $см^{-1}$ и «аморфной» полосе 760 $см^{-1}$. Установлена линейная зависимость между степенью кристалличности, оцениваемой спектроскопически, и уд. объемом полимера. Изучена также температурная зависимость степени кристалличности. Ю. Липатов

23679. **Изучение линейных полимеров с помощью ядерного магнитного резонанса. Фудзивара, Хаяси, Хаттори** (鎖狀高分子重合體の核磁氣共鳴. 藤原鎭男, 林昭一, 服部學順), 工業化學雜誌, Kōgё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 803—806 (японск.)

Методом протонного магнитного резонанса на частоте 13 *Мгц* исследованы полиэтилен и четыре смеси поливинилхлорида с ди-2-этилгексилфталатом и добавками 0—2% PbO, SrO, BaO, CdO при 130 и 160°. Найдена качеств. зависимость второго момента линии от степени кристалличности. Ли Мен-юн

23680. **О природе сферолитов в политрифторхлорэтилене. Чегодаев Д. Д., Бугоркова Н. А., Кузнецова А. А., Явзина Н. Е.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 2061—2065 (рез. англ.)

Измерения плотности политрифторхлорэтилена (I), получаемого при полимеризации в виде правильных шариков диам. ~ 200 *мμ*, показали, что плотность шариков составляет 2,20 *г/см*³; различные виды обработок I (получение пленок путем прессования, сплавления и т. п.) приводят к более низким значениям плотности. Авторы предполагают, что наибольшая степень кристалличности I, соответствующая плотности 2,20 *г/см*³, связана с шарообразной формой частиц I и что кристаллизация I после переосаждения I из р-ра приводит к восстановлению формы шарика; эти шарики могут рассматриваться как сферолиты, хотя не могут быть изучены в поляризационном микроскопе из-за малости размеров. При кристаллизации возникают силы, стремящиеся возвратить форму шарика; эти силы могут быть преодолены наложением внешнего давления порядка 2000 *атм*. Таким образом, при кристаллизации возникают высокие напряжения, которые при наличии неоднородностей в полимере в виде посторонних включений могут распределяться по концентрич. шаровым поверхностям. В поляризационном микроскопе это даст картину псевдосферолитов, что объясняет наблюдаемое для I повышение интерференционных цветов во всех квадрантах (РЖХим, 1956, 52489). Хрупкость медленно охлажденных образцов объясняется авторами не образованием больших сферолитов, а возникновением большого числа трещин и больших напряжений при восстановлении формы шариков при кристаллизации. Авторы заключают, что факт наблюдения в I псевдосферолитов не является доказательством вторичности процесса образования сферолитов. Ю. Липатов

23681. **О взаимной связи между переходами первого и второго рода в высокомолекулярных веществах. Тюдзё** (高分子物質の一次轉移と二次轉移の相關關係. 中條利一郎), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 99, 76—85 (японск.)

Предполагая, что переход происходит по кооперативному механизму, автор получил следующие соотношения для симметричных и несимметричных полимеров: $T_m = (5/4)\,\gamma T_g$ и $T_m = (3/4)\,\gamma T_g$, соответственно, где T_m — т-ра плавления (переход 1-го порядка) T_g — т-ра стеклования (переход 2-го порядка). На основании полученных данных найдено, что $\gamma = 1{,}93$.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 8, 5506. Hideaki Chihara

23682. **Сополимеры, блок-сополимеры, привитые сополимеры, ω-сополимеры. Феррарис** (Copolimeri, copolimeri a blocco, copolimeri innestati, copolimeri ω. Ferraris E.), Materie plast., 1957, 23, № 9, 707—714 (итал.)

Обзор, включающий патентные заявки. Библ. 50 назв.
С. Френкель

23683. **О физических свойствах полиэтилена, полученного при низком давлении по способу Циглера.** Исикава (チーグラー法低壓ポリエチレンの物理的特性について。石川正男), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 5, 33—36 (японск.)

23684. **Свойства сополимеров акрилонитрила.** Окамура, Утида, Нагао (アクリルニトリル共重合體の性質. 岡村勳, 内田盛也, 長尾英夫), 工業化學雜誌, Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 6, 773—781 (японск.)

Жаростойкость сополимеров возрастает в следующем порядке: акрилонитрил (I) — винилацетат, I — метилакриловая к-та, I — стирол, I — метилметакриловая к-та, I — метакриловая к-та, I — винилиден.
Из резюме автора

23685. **Упруговязкие свойства полибензилметакрилата и полиметилметакрилата в области перехода.** Майер (Viskoelastické vlastnosti polybenzylmethakrylátu a polymethylmethakrylátu v přechodové oblasti. Majer Josef), Chem. prûmysl, 1957, 7, № 8, 433—437 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Получены кривые ползучести полибензил- и полиметилметакрилата в области перехода; полимеры содержали 5% дибутилфталата. Предельные модули рассчитаны при помощи метода температурновременной суперпозиции, разработанного Тобольским. Определены характеристич. время запаздывания и т-ра различаемости, согласующаяся с т-рой стеклования. Приведенное ур-ние состояния удовлетворяется в интервале приведенных т-р различаемости $1{,}05 > T_p > 0{,}95$.
Резюме автора

23686. **Критерии воспроизводимости экспериментов при работе с пластическими материалами.** Ковач (Critères d'une expérimentation reproductible sur les matières plastiques. Kovacs A. J.), Cahier Groupe franç. études rhéol., 1956, 1, № 2, 11—16 (франц.)

Показано, что результаты опытов, проводимых с полимерами, могут различаться между собой в пределах 10—20% при работе с теми же образцами в аналогичных условиях. Указаны возможные причины таких расхождений. Рассуждения автора подтверждены данными о различной контракции объема полистирола и полиэтилена во времени, прогретых при разных т-рах.
Н. Платэ

23687. **Изменение свойств полиамида методом инклюдирования.** Быков А. Н., Иванова М. И., Пакшвер А. Б. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 542—547 (рез. англ.)

Исследовано изменение свойств полиамидного волокна в результате инклюдирования. Предварительное набухание волокна проводилось в феноле, который затем заменился последовательно на воду, спирт и бензол. Найдено, что условия сушки волокна не влияют на изменение его реакционной способности при сорбции красителя, к-ты и фенола. Величина реакционной способности определяется главным образом степенью набухания; обработка при разных т-рах не влияет существенно на реакционную способность. Замена фенола последовательно ацетоном и бензолом приводит к большей реакционной способности, так как в этом случае скорость замещения фенола на бензол выше. Установлено, что равновесное поглощение фенола инклюдированными и неинклюдированными образцами, а также интегральные теплоты растворения волокон одинаковы, но скорость диффузии фенола в глубь инклюдированного волокна возрастает в ~ 5 раз.
Ю. Липатов

23688. **О влиянии пластифицирующих добавок на водородопроницаемость поливинилхлорида.** Соколов С. И., Рейтлингер С. А., Фельдман Р. И. Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 624—628 (рез. англ.)

Исследована водопроницаемость P пленок поливинилхлорида, пластифицированных различными пластификаторами в широком диапазоне конц-ий последних. Зависимость величины P от молярной доли пластификатора описывается S-образной кривой, отдельные участки которой отвечают стеклообразному, высокоэластич. и вязкотекучему состояниям. Определены также коэф. диффузии и константы растворимости в зависимости от конц-ии пластификатора. Полученные данные показывают, что введение пластификатора в пределах вязкотекучего или стеклообразного состояния не влияет на P, но в области высокоэластич. состояния наблюдается сильное повышение P с ростом конц-ии пластификатора. Установлено, что проницаемость пластификатора, полученная экстраполяцией зависимости P от конц-ии на нулевое содержание полимера, линейно возрастает с ростом числа углеводородных атомов в алкильных группах исследованных в качестве пластификаторов эфиров.
Ю. Липатов

23689. **Измерение влагопроницаемости пленок из синтетических материалов при помощи воды, меченной тритием.** Финкель Э. Э., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 7, 1650—1653 (рез. англ.)

Описан метод определения влагопроницаемости синтетич. пленок при помощи воды, меченной тритием. Изменение потока диффундирующих паров через образец оценивалось по изменению их активности.
Ю. Липатов

23690. **Зависимость вязкости бутадиенстирольных каучуков от структуры.** Новиков А. С., Толстухина Ф. С., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 599—606 (рез. англ.)

При помощи пластоэластометра Толстого исследована кинетика развития деформации сдвига для фракций каучуков СКС-30 и СКС-30А. Фракции имели различную степень разветвленности, характеризуемую константой Хаггинса κ^1; степень разветвленности фракций повышалась с ростом мол. веса и была выше для фракций СКС-30. Из измерений, проведенных при 82° в области напряжений $10^3 - 10^4$ *дн/см*², где сохраняется ньютоновский характер течения, установлена зависимость вязкости от мол. веса. Вязкость вычислялась из кривых деформации для области линейной зависимости величины деформации от времени. Установлено, что для СКС-30 $\lg\eta = 4\lg M - 13{,}2$ и для СКС-30А $\lg\eta = 6{,}94\lg M - 26{,}7$. Более разветвленные фракции каучука СКС-30 имеют меньшую вязкость. Для низкомолекулярных фракций определены энергии активации вязкого течения, равные при 24—82° для СКС-30 и СКС-30А соответственно 7,8 и 10,8 *ккал/моль*. Энергия активации высокомолекулярных фракций зависит от т-ры.
Ю. Липатов

23691. **О диэлектрических и механических потерях полиэтилена низкого давления.** Михайлов Г. П., Кабин С. П., Крылова Т. А., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 2050—2055

В области т-р от —120 до +100° исследованы диэлектрич. потери tgδ на частотах 1,5 и 10 *кгц* для полиэтилена низкого давления (I). Найдено, что в указанном интервале т-р tgδ дважды проходит через максимум, т-ра которого тем выше, чем выше частота. Полученные данные сопоставлены с данными авторов (РЖХим, 1955, 42766) для полиэтилена высокого давления. На основе сопоставления сделан вывод о том, что наблюдаемые потери относятся к высокочастотным потерям, обусловленным движением звеньев

макромолекул, и к низкочастотным, обусловленным движением частей молекул, которое определяется степенью кристалличности. Характерные для полиэтилена высокого давления потери среднечастотной релаксации, связанные с наличием аморфной фазы, отсутствуют у I. Измерения механич. потерь ультразвуковым методом в зависимости от т-ры на частоте 2 *Мгц* обнаружили только высокочастотную релаксацию. Наблюдаемые явления объясняются высокой степенью кристалличности I. Ю. Липатов

23692. **Диэлектрические свойства непредельных полиэфирных смол. II. Влияние поперечных стирольных связей. Гото, Накадзима** (ポリエステル樹脂の誘電的性状. 第2報. 架橋剤スチロール量の影響. 後藤藤三, 中島達二), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 133, 185—192 (японск.; рез. англ.)

Исследованы полиэфирные смолы с различным содержанием стирола (I) в качестве сшивающего агента. С увеличением содержания I значения диэлектрич. постоянной ε' и диэлектрич. потерь ε'' постепенно уменьшаются. Кривые зависимости ε'' от т-ры имеют максимум, причем с увеличением содержания поперечных связей в смоле вплоть до кол-ва, эквивалентного степени непредельности полиэфира, максимум ε'' располагается ниже и смещается в сторону более высоких т-р. При содержании I выше указанного кол-ва максимум ε'' становится недостаточно выраженным и имеет несколько большее значение. Если содержание I возрастает еще больше, то значения ε' и ε'' постепенно уменьшаются по правилу разведения. Подобная же закономерность обнаружена и в случае электропроводности. На основании этого сделано допущение, что стирольные мостики содержат более одной молекулы I. Часть I см. РЖХим, 1958, 16203. Резюме автора

23693. **Электрический пробой в силиконовых жидкостях. Льюис** (The electric strength of silicone liquids. Lewis T. J.), Proc. Instn Electr. Engrs, 1957, B104, № 17, 493—497 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1957, 47273) исследовано напряжение пробоя (НП) некоторых жидких полидиметилсилоксанов и силиконов. Обнаруженные закономерности во многих отношениях аналогичны соответствующим зависимостям для *н*-парафинов: линейной зависимости для каждого *n*-мера НП от расстояния между электродами *d*, линейной зависимости напряжения пробоя от длины мол. цепи (т. е. от числа групп $—SiO(CH_3)_2$). Приведены также графики зависимости НП от плотности и вязкости. Кривая НП — т-ра для силикона при $d = 5\cdot10^{-3}$ *см* (димер) имеет тот же вид, что и для *н*-парафина (гексан) при $d = 3\cdot10^{-3}$ *см*, но расположена несколько ниже. Механизм пробоя предлагается считать аналогичным механизму пробоя *н*-парафинов (см. ссылку выше). В. Цукерман

23694. **Диэлектрические свойства сорбированной воды в высокомолекулярных изолирующих веществах. Фейт** (Dielektrische Eigenschaften des Sorptionswassers in hochpolymeren Isolierstoffen. Veith H.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 36—41 (нем.)

На основании теории Онзагера произведен расчет зависимости диэлектрич. постоянной полярных и неполярных полимеров от содержания воды в них. Выводы теории проверены на опыте путем измерения емкости конденсаторов, содержащих в качестве изоляторов исследуемые в-ва, а в качестве электродов — тонкие напыленные влагопроницаемые металлич. покрытия. При низком содержании воды (отвечающем 10%-ной влажности воздуха) теоретич. и опытные данные хорошо согласуются, что подтверждает предположение о мол. распределении воды в в-ве. При более высоких конц-иях воды прирост диэлектрич. постоянной, полученный на опыте, превышает теоретически рассчитанный. Это объясняется увеличением подвижности полярных групп в-ва за счет пластифицирующего действия воды, а также ассоциацией молекул сорбированной воды. Э. Казбеков

23695. **Константы скоростей при полимеризации метилметакрилата. Нанди** (Rate constants in the polymerization of methyl methacrylate. Nandi U. S.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 3, 321—324 (англ.)

Рассмотрены имеющиеся в литературе данные о значениях $k_0^{1/2}/k_p$ и $k_{пер}/k_p$ (k_0, k_p и $k_{пер}$ — соответственно константы скоростей р-ций обрыва, роста и передачи цепи) при полимеризации метилметакрилата с различными инициаторами при 20—115° и показано, что изменение величин этих отношений с т-рой подчиняется ур-ниям $k_0^{1/2}/k_p = 9,4\cdot10^{-3}\exp\ (4,4/RT)$ и $k_{пер}/k_p = 9,1\cdot10^{5}\exp\ (-7,6/RT)$. А. Праведников

23696. **Ускоряющее действие аминов на полимеризацию метилметакрилата. Брауэр, Давенпорт, Хансен** (Accelerating effect of amines on polymerization of methyl methacrylate. Brauer G. M., Davenport Ruth M., Hansen William C.), Mod. Plastics, 1956, **34**, № 3, 153, 154, 156—158, 163, 164, 166, 168, 256 (англ.)

При помощи ультразвукового вискозиметра исследована кинетика полимеризации метилметакрилата (I) при 37°, инициированная системой перекись бензоила — амин (исследовано 70 ароматич., алифатич. и гетероциклич. аминов). Наиболее эффективны *трет*-ароматич. амины. При полимеризации пасты полиметилметакрилата в I наиболее активными ускорителями полимеризации является NN-диметил-*n*-толуидин и 2,2'-(*м*-толилимино)-диэтанол. Л. Песин

23697. **Реакции свободных радикалов в растворах. X. Механизм ингибирующего действия полифенолов и ароматических аминов на процесс полимеризации стирола. Долгоплоск Б. А., Короткина Д. Ш.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2226—2232

Изучено влияние полифенолов и ароматич. аминов на процесс термич. полимеризации стирола (I) при 100° в присутствии и в отсутствие кислорода с ингибиторами — гидрохиноном и его эфирами, пирокатехином, фенил-β-нафтиламином, дифениламином, *n*-фенилендиамином. В отсутствие кислорода перечисленные ингибиторы не вызывают проявления индукционного периода и влияние их на кинетику полимеризации I сказывается только в некотором уменьшении скорости процесса. В системах, содержащих кислород или соли металлов, способных окислять полифенолы и амины до соответствующих хинонов, эти соединения играют роль ингибиторов. Показано, что мол. веса полистиролов снижаются в присутствии полифенолов или аминов, что обусловлено, по-видимому, актами передачи цепи, сопровождающимися образованием радикалов, менее активных, чем радикал растущей цепи. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 54274. С. Якушкина

23698. **Влияние добавления инициатора при эмульсионной сополимеризации акрилонитрила и стирола. Утида, Нагао** (アクリルニトリルとスチレンとの乳化共重合に對する開始剤追加添加の影響. 内田盛也, 長尾英夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 7, 936—938 (японск.)

23699. **Применение полярографического метода для контроля процессов полимеризации. Платонова М. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 5, 539—540

При колич. определении акрилонитрила (I) в полимеризационной ванне полярографич. методом исход-

ный р-р разбавляли в 50—500 раз для прекращения полимеризации и устранения волн, связанных с инициатором ($K_2S_2O_8$, $NaHSO_3$, H_2SO_4, $NH_4Fe(SO_4)_2$), в нужном для полярографирования интервале потенциалов. В интервале конц-ий I 0,65—5,25 *M* установлена прямая зависимость между высотой волны и конц-ией I. Р. Милютинская

23700. **Исследование скорости эмульсионной полимеризации стирола при различном содержании мономера в исходной эмульсии. Юрженко Т. С.,** Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 206—209

Дилатометрически изучалась скорость полимеризации (СП) в эмульсии стирола при 45° в присутствии 1% некаля и 0,2—0,6% $K_2S_2O_8$ при различных соотношениях фаз (СФ). При СФ до 1 : 25 СП, отнесенная к единице объема водн. фазы, практически не зависит от СФ; при дальнейшем уменьшении содержания мономера в эмульсии (СФ от 1 : 50 и меньше) СП постепенно падает. Последнее, по мнению автора, показывает, что при СФ 1 : 50 СП соизмерима со скоростью диффузии стирола в водн. фазу, а при СФ 1 : 1 СП меньше скорости диффузии в $\geqslant$50 раз. А. Лебедев

23701. **Стереоспецифичная полимеризация α-олефинов. Сообщение I. Натта, Пино, Мацканти. Сообщение II. Первые синтезы линейных изотактических и неизотактических полимеров пропилена. Сообщение III. Полимеризация пропилена с катализаторами, обладающими различной стереоспецифичностью. Натта, Пино, Мацканти, Лонджи** (Polimerizzazione stereospecifica delle α-olefine. Nota I. Natta Giulio, Pino Piero, Mazzanti Giorgio. Nota II. Prime sintesi di polimeri lineari isotattici e non isotattici del propilene. Nota III. Polimerizzazione del propilene con catalizzatori aventi diversa stereospecificità. Natta Giulio, Pino Piero, Mazzanti Giorgio, Longi Paolo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 528—548, 549—569, 570—585 (итал.)

I. Рассматривается стереоизомерия линейных винильных высокополимеров и теоретически обсуждаются предпосылки протекания процесса полимеризации с образованием кристаллич. упорядоченных полимеров. Описываются методы разделения смесей стереоизомерных полимеров путем экстракции р-рителями, применяемая аппаратура и техника разделения.

II. Описываются некоторые примеры полимеризации пропилена под низким давлением в линейные высокополимеры, образующие смеси стереоизомерных кристаллизующихся и некристаллизующихся полимеров, с применением гетерог. катализаторов (К), которые получены взаимодействием галоидного соединения сильно электроположительного металла с переменной валентностью с металлорганич. соединением также сильно электроположительного металла. Описываются первые К, полученные действием $TiCl_4$ (I) на триэтилалюминий (II) (представляющие лишь историч. интерес), обладавшие малой стереоспецифичностью (С) в отношении образования кристаллич. полимеров. Состав К влияет на их каталитич. активность и С, зависящие также от способа приготовления, в частности от отношения II : I и от времени реагирования. Определение отношения Cl : Ti и Al : Ti в осадке, полученном при 60° взаимодействием I с II, показало, что при увеличении отношения II : I сильно уменьшается отношение Cl : Ti в осадке и, наоборот, содержание Al в нем увеличивается. При увеличении времени реагирования и соотношении II : I = 1,5 в осадке увеличивается содержание Al и несколько снижается содержание Cl. Колич. определение состава газов, образующихся при взаимодействии I и II и при разложении осадка к-той, не дало воспроизводимых результатов. Приготовленный К (вне зависимости от того, использовался ли он в р-ции полимеризации или нет) стареет со временем, что сказывается в довольно быстром падении его активности в течение первых 30 мин. после его приготовления и более медленном — в последующее время. Старение мало сказывается на стереоспецифичности К. Наиболее активные К получаются при отношении II : I ≈ 2. При увеличении этого отношения активность падает и при II : I = 5 активность достигает постоянного значения. Стереоспецифичность К довольно велика при отношении II : I = 1, достигает минимума при отношении II : I = = 2, затем вновь повышается до максим. значения при отношении II : I = 3 и далее изменяется лишь незначительно. Во всех случаях К дает $\leqslant$ 40% кристаллич. полимера. Только К, полученный отделением осадка от р-рителя (*н*-гептан) и суспендированием в II, дает 60% кристаллич. полимера. Нестабильность К и влияние на их свойства отношения II : I объясняется восстановлением соединения Ti до валентности < 3 под влиянием II, изменением физ. структуры осадка и кол-ва, связанного с ним II. Отмечается, что отношению II : I ≈ 2, при котором наблюдается максим. активность, соответствует наименьшая стереоспецифичность К. Описывается приготовление и очистка II, методика получения и анализа К и техника проведения опытов полимеризации. При изготовлении К особое внимание обращалось на чистоту исходного II.

III. Р-цией II с галогенидами, алкоголятами и хлоралкоголятами Ti^{4+}, а также с хлоридами Ti(3+) и Ti(4+) получены К для полимеризации пропилена, обладающие различной С. Наибольшей С обладают К, полученные из микрокристаллич. $TiCl_3$ и $TiCl_2$, приготовленных восстановлением I при повышенной т-ре. На основании сопоставления данных, полученных с К, полностью растворимыми и К, растворимыми частично или совсем нерастворимыми в реакционной среде, показано, что активность гетерог. К значительно выше. С зависит от присутствия твердой фазы с упорядоченной структурой. Напр., из кристаллич. галогенидов Ti с валентностью ниже максим. путем обработки II получаются К, дающие до 90% кристаллич. полимера. Из галогенидов Ti взаимодействием с II наиболее активные К дает I; $TiBr_4$ и TiJ_4 обладают несколько большей С, но меньшей активностью; TiF_4 не дает активных К. $TiCl_3$ и $TiCl_2$ реагируют с II только на поверхности при длительном нагревании при 70—100° и дают К, нерастворимые в углеводородах. В отличие от того, что наблюдалось при применении К, приготовленных из I, для К, приготовленных на основе $TiCl_2$ и $TiCl_3$, отношение II : $TiCl_3$ и II : $TiCl_2$, изменяясь в интервале 1—5, не оказывает влияния на скорость р-ции и состав получаемых продуктов. Повышение давления, т. е. конц-ии C_3H_6 в р-ре, увеличивает скорость р-ции, но не изменяет существенно состава продуктов. Эти К отличаются также тем, что обладают несколько низшей начальной активностью, но не стареют и сохраняют почти неизменную активность в течение сотен часов. К, получаемые из тетраалкоголятов Ti, не способны полимеризовать C_3H_6. При 90—100° и отношении II : Ti(OR)₄ ≈ 50 получаются следы аморфного полипропилена. У К, получаемых из хлоралкоголятов Ti, активность и С постепенно изменяются при увеличении содержания Cl. $TiCl(OR)_3$ и $Ti(OR)_4$, взаимодействуя с II, дают К, растворимые в углеводородах и неактивные в обычных условиях. $TiCl_3OR$ и $TiCl_2(OR)_2$ при р-ции с II дают активные К, нерастворимые в реакционной среде. К, полученные пропиткой алюмосиликата тетраизопропилатом Ti и последующей обработкой II, образуют нерастворимые К, способные полимеризовать C_3H_6 в высокомолекулярные аморфные полимеры.

На основании этих и ранее приведенных данных делается вывод, что активность К связана с их растворимостью; активными являются только нерастворимые К; С же зависит от упорядоченности структуры твердых К. Описывается методика очистки галогенидов Ti, приготовления носителей (Al_2O_3, SiO_2, алюмосиликат) и проведения опытов полимеризации. Напр., в качающийся автоклав емк. ~2 *л* вводится в атмосфере N_2 суспензия 7,8 *г* $TiCl_3$ в 250 *мл* *н*-гептана и затем 12 *г* II в 250 *мл* *н*-гептана. Автоклав нагревается до 70° и вводятся 230 *г* C_3H_6. Т-ра быстро повышается до 90° и затем падает до 80°. При этой т-ре р-ция продолжается ~5 час. По окончании р-ции вводят 100 *мл* метанола и выгружают содержимое автоклава в виде твердой массы, пропитанной р-рителем, из которой выделяют 225 *г* твердого полипропилена.

В. Щекин

23702. **Синтез и изучение некоторых свойств 1,4-полибутадиена. Бабицкий Б. Д., Долгоплоск Б. А., Кроль В. А.**, Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 392—393

Полимеризация бутадиена (I) (20—25%-ный р-р в очищ. бензине) в присутствии каталитич. системы $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ (0,2—0,5% к весу I) приводит к полимерам с мол. весом $\sim 3 \cdot 10^5$, содержащим 1—4% звеньев 1,2 и 73—70% звеньев *цис*-1,4; т-ра стеклования около —100°. В невулканизованном нерастянутом полимере обнаружено незначительное содержание кристаллич. фазы.

Т. Гриценко

23703. **Роль комплексных соединений и катионов комплексообразующих компонентов в реакции полимеризации ацетилена. Клебанский А. Л., Долгопольский И. М., Доблер З. Ф.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 323—326

Установлено, что в р-рах CuCl-MCl при растворении в них C_2H_2 или винилацетилена (I), идущего с образованием комплексных соединений, происходит повышение конц-ии H+, связанное с ионизацией ацетиленовых углеводородов (II). По мере полимеризации I конц-ия H+ понижается и к концу полимеризации pH р-ра соответствует pH исходного р-ра CuCl-MCl. Степень ионизации II определяется их природой, составом исходного р-ра CuCl-MCl, а также конц-ией компонентов в р-ре. С увеличением конц-ии MCl и в особенности HCl в исходном р-ре степень ионизации C_2H_2 или I понижается, что объясняется вытеснением II из координационной сферы Cu (а отсюда и уменьшением конц-ии II в р-ре) вследствие увеличения конц-ии Cl^-. Значительна роль воды в этих процессах: она гидратирует ионы, образуемые комплексными соединениями, вследствие чего повышается каталитич. активность р-ров CuCl-MCl; в отсутствие воды ионизации комплексных соединений и соответственно полимеризации II не происходит. Все это подтверждает ионный механизм процессов полимеризации C_2H_2. На свойства комплексных соединений, образуемых II с CuCl · MCl, влияет сила электрич. поля катиона M+ и комплексообразующего компонента MCl. С увеличением силы поля уменьшается ионизация комплексных соединений II, их растворимость, способность к полимеризации и активность при полимеризации C_2H_2; при использовании в качестве комплексообразующих компонентов солей аминов активность их уменьшается с увеличением степени полярности, т. е. с увеличением замещенности.

Л. Песин

23704. **Ионная полимеризация. Поливинилхлорид с высокой точкой размягчения. Имото** (オン重合. 軟化点の高いポリ塩化ビニル. 井本稔), 化學, Kagaku Chemistry (Japan), 1956, 11, № 7, 40—41 (японск.)

23705. **Привитая сополимеризация акриловых мономеров под действием радиации. Сумитомо, Хатихама** (放射線によるアクリル系グラフト重合. 住友宏, 八浜義和), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 840—843 (японск.)

Р-р полиэтилакриловой к-ты в акрилонитриле и этилформальдегиде облучали при охлаждении в течение 1 часа при комнатной т-ре (Co^{60}, 13 *кюри*). При облучении наряду с полимеризацией происходит также разрыв основной цепи полимера. Образующийся полимер обладает хорошей растворимостью и кристалличностью.

Из резюме авторов

23706. **Действие излучений с большой энергией на высокомолекулярные вещества. Сакурада** (高分子材料に及ぼす高エネルギー放射線の作用. 櫻田一郎), 材料試驗, Дзайре сикэн, J. Japan Soc, Test. Mater., 1956, 5, № 31, 207—212 (японск.)

23707. **Действие излучения на водные растворы поливинилового спирта. Беркович, Чарлсби, Дерё** (Radiation effects on aqueous solutions of polyvinyl alcohol. **Berkowitch J., Charlesby A., Desreux V.**), J. Polymer. Sci., 1957, 25, № 111, 490—492 (англ.)

При облучении электронами (2 *Мэв*, генератор Ван-де-Граафа) р-ров, содержащих > 0,32—0,67 *г* полимера на 100 *мл* (в зависимости от мол. веса полимера), происходит сшивание полимера в макрогель. Доза, требуемая для образования геля при данном мол. весе исходного полимера, уменьшается линейно при уменьшении конц-ии полимера; при данной конц-ии требуемая доза тем ниже, чем выше мол. вес полимера. При конц-иях полимера < 0,32—0,67 *г* на 100 *мл* гель не образуется, но вязкость р-ра при облучении возрастает; характеристич. вязкость полимера при этом проходит через максимум; аналогичным образом изменяется и константа Хаггинса *k'*. Одновременно увеличивается полидисперсность полимера и возрастает седиментационная константа. Определяемый по светорассеянию мол. вес полимера возрастает при облучении до 30 млн. и затем остается постоянным. Доза, требуемая для достижения этого максим. значения, соответствует дозе, необходимой для достижения максимума [η]. При γ-излучении Co^{60} даже при дозах ниже критической наблюдается образование микрогеля, что, по-видимому, связано с присутствием следов O_2 в системе. УФ-спектры полимеров, облученных малыми дозами (< 0,5 мегарадиана), указывают на селективное хим. действие излучения.

А. Праведников

23708. **Циклизация при облучении полиэтилена высокой плотности γ-излучением. Дол, Милнер, Вильямс** (Cyclization in gamma ray irradiated high density polyethylene. **Dole Malcolm, Milner D. C., Williams T. F.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4809 (англ.)

При облучении полиэтилена высокой плотности в ИК-спектре появляется полоса при 10,1 μ, указывающая на образование в полимере циклов строения —CHCH₂CH₂CH₂CH— (концевые CH связаны). Указывается, что аналогичная полоса наблюдается в спектрах 1,2-замещенных производных циклопентана и циклогексана.

А. Праведников

23709. *Цис-транс*-**изомеризация в полибутадиене. Голуб** (*Cis-trans* isomerization in polybutadiene. **Golub M. A.**), J. Polymer. Sci., 1957, 25, № 110, 373—377 (англ.)

При облучении УФ-светом в атмосфере N_2 бензольных р-ров полибутадиена, содержащего > 10% мономерных звеньев, имеющих *цис*-конфигурацию, в присутствии органич. бромидов, сульфидов, дисульфидов или меркаптанов происходит *цис-транс*-изомеризация мономерных звеньев полимерной молекулы. Отношение между *цис*- и *транс*-формами в ходе облу-

чения стремится к пределу, равному ~5 : 95. Обратный переход *транс*-формы в *цис*-форму, авторами не был обнаружен. При облучении в присутствии O_2 наблюдается сильная деструкция полимера. Предполагается, что свободный радикал, возникающий в результате фотолиза сенсибилизатора, присоединяется к двойной связи полимерной молекулы, образуя полимерный радикал. При последующем отщеплении этого радикала и регенерации двойной связи образуется преимущественно более стабильная *транс*-форма.

А. Праведников

23710. Разветвленная структура поливинилацетата. I. Полимеризация винилтриметилацетата в присутствии поливинилацетата. II. Полярографическое определение карбоксильных групп в поливиниловом спирте. III. Доказательство наличия поперечных связей в поливинилацетате путем полярографического определения 1,2-гликоля в поливиниловом спирте. Имото, Укида, Коминами (ポリ酢酸ビニルの分岐構造について. 第1報. ポリ酢酸ビニル共存下でトリメチル酢酸ビニルの重合. 第2報. ポリビニルアルゴール中のカルボキシル基のポーラログラフによる定量. 第3報. ポリビニルアルコール中の1,2-グリコール結合のポーラログラフによる定量ならびにポリ酢酸ビニルの架橋化の確認. 井本三郎, 浮田純二, 小南次夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1957, 14, № 142, 101—106; № 143, 127—132; № 144, 214—218 (японск.; рез. англ.)

I. Исследована полимеризация винилтриметилацетата в присутствии поливинилацетата (I). Поливинилтриметилацетат (II) не растворим в 25%-ном р-ре CH_3OH в H_2O. Скорость омыления II значительно меньше, чем I. Состав привитого полимера определялся по полосам 12,49 μ (I) и 13,05 μ (II). Главными местами разветвлений являются группы CH_3 в I, а также в незначительной степени *трет*-атом H.

II. Проведен полярографич. анализ карбоксильных групп в поливиниловом спирте (III), полученном омылением I (I получали полимеризацией в массе и в р-рах). III обрабатывали $Ca(CH_3COO)_2$, и определение вели в 4—6 н. р-ре NH_4OH, содержащем комплексную соль Zn. Вычисленные из данных анализа константы передачи при полимеризации I через мономер и полимер соответственно равны для 60° $2,6 \cdot 10^{-4}$ и $1,4 \cdot 10^{-4}$.

III. Наличие 1,2-гликоля в III установлено полярографич. определением остаточного иона периодата после отработки III последним. Сделан вывод, что в присутствии источника радикалов, напр., перекиси бензоила, поперечные связи в I могут иногда образоваться и за счет *трет*-атома H основной полимерной цепи.

Из резюме авторов

23711. О поведении поперечных связей, образующих температурную сетку вулканизатов, при световом воздействии. Постовская А. Ф., Кузьминский А. С., Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 5, 866—869

Рассмотрено действие УФ-света (λ > 2960 A) на изменение структуры вулканизатов Na-бутадиенового каучука, кинетику распада серных связей и кинетику светоокисления. Вулканизаты, содержащие полисульфидные связи —C—S_n—C—, (I) более устойчивы к действию света, чем вулканизаты, содержащие моносульфидные связи —C—S—C—, (II) и термовулканизаты —C—C— (III). По скорости светоокисления и скорости распада серных связей исследованные вулканизаты располагаются в последовательности I < II < III. При тепловом воздействии наблюдается обратная зависимость.

Т. Никитина

23712. К термохимии вулканизации каучука. Хок, Шрётер (Zur Thermochemie der Kautschukvulkanisation. Hock Lothar, Schröter Gerhard), Kolloid-Z., 1957, 152, № 2, 98—115 (нем.)

При помощи сдвоенного калориметра определялась теплота вулканизации ненаполненных смесей из НК, содержащих ультраускорители, при 90°. Теплота р-ции линейно возрастает с увеличением содержания связанной S от $7,12 \cdot 10^3$ при 1,99% связанной S до $23,3 \cdot 10^3$ *дж/г-атом* S при 4,35% связанной S. Свободная S определялась сульфитным методом и методом окисления ацетонового экстракта Br_2. При вулканизации бутилкаучука тепловой эффект равен 1,5 *ккал/г-атом* S при содержании связанной S 1,2%.

И. Туторский

23713. Окислительное разложение озонида натрийдивинилового каучука. Якубчик А. И., Касаткина Н. Г., Демидова Г. И., Федорова Г. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1195—1201

Для установления взаимного расположения звеньев 1,4 и 1,2 в молекуле натрийдивинилового каучука (ДК) изучались продукты его озонолиза. Окислительное разложение озонида ДК проводилось: гидроперекисью ацетила (I) в лед. CH_3COOH и 3%-ной H_2O_2 при 60°. Полученные в результате разложения к-ты разделяли методом распределительной хроматографии на SiO_2. В продуктах разложения озонида I найдены к-ты: левулиновая (II), муравьиная (III), янтарная (IV), 1,2,4-бутантрикарбоновая (V), 1,2,3-пропантрикарбоновая (VI) и 1, *x*, *y*, 6-гексантетракарбоновая (VII). Ранее было предположено (Hill R., Lewis J. R., Simonsen I. L., Trans. Farad Soc., 1939, 35, 8, 1067), что III, IV, V, VII могли получиться из участков молекулы ДК, образованных сочетанием звеньев 1,2; 1,4—1,4; 1,4—1,2—1,4; 1,4 $(1,2)_2$—1,4; VI — из разветвленных участков молекулы ДК, образовавшихся в результате металлации по α-метиленовой группе. Показано, что VI могла образоваться из участков 1,4—1,2—1,4, в которых произошло соответствующее перемещение двойных связей, или из участков 1,4—1,4, с разветвлением по α-метиленовой группе. II могла образоваться из участков 1,4—1,2—1,4 и при перекисноформиатной перегруппировке в присутствии I. В продуктах окислительного разложения H_2O_2 найдены к-ты: уксусная, III, IV, V, VI, VII. Уксусная к-та могла образоваться из участков 1,4—1,4 и из изомеризованных участков 1,4—1,2—1,4.

С. Якушкина

23714. Озонирование непредельных соединений. III. Присоединение озона к внутренним и внешним двойным связям в дивиниловом каучуке. Якубчик А. И., Касаткина Н. Г., Павловская Т. Е., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1487—1489

Определена скорость озонирования внешних и внутренних двойных связей в натрийдивиниловом каучуке (К). К озонировали в $CHCl_3$ р-ре при 0° на 25, 50, 75 и 100%. По кол-ву образовавшейся муравьиной к-ты и муравьиного альдегида рассчитывалось эквивалентное кол-во озона, присоединенного к внешним двойным связям (ВДС). Установлено, что строгой избирательности при озонировании двойных связей нет, но с большей скоростью озонируются ВДС. Кривые поглощения озона не имеют переломов. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61426.

С. Якушкина

23715. Выход реакции разрыва цепей при окислении вулканизатов натурального каучука. Вейт (Chain scission efficiency in the oxidation of natural rubber vulcanizates. Veith A. G.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 110, 355—372 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучалась релаксация напряжения и скорость поглощения O_2 ненаполненными вулканизатами из НК с альтаксом, содержащими различные противостарители. Для числа актов разрыва, приходящихся на одну молекулу поглощенного O_2 (выход р-ции разрыва цепей, Θ), получено выражение: $\Theta = (dN/dt)/r$ (N — число цепей в единице объема, t — время, r — скорость окисления). Определены начальная скорость

окисления при 100°, автокаталитич. константа и число (φ_0) молекул O_2, приходящееся на один акт разрыва цепи в присутствии различных противостарителей (0,0015 моля на 100 *г* каучука). Наличие антиоксиданта в большей степени влияет на изменение автокаталитич. константы, чем на начальную скорость окисления. В присутствии всех противостарителей, за исключением N,N-дифенил-*n*-фенилендиамина (I), среднее значение φ_0 равно 1,5. В присутствии I наблюдается также большая скорость релаксации в вакууме по сравнению с другими противостарителями, что указывает на возможность р-ции I с поперечными связями, приводящей к разрыву последних. Низкое значение φ_0 указывает на то, что в начальной стадии инициирование и обрыв цепи не сопровождаются р-цией деструкции. Отсутствие влияния противостарителей на φ_0 указывает на то, что противостарители влияют только на общую скорость окисления, а не на начальный выход р-ции разрыва цепи. Линейный характер релаксации вулканизатов с альтаксом указывает на то, что деструкция последних не равновероятна по всей длине молекулы, а по-видимому, протекает в местах, расположенных вблизи от поперечных связей. Приведены другие доводы в пользу этой гипотезы.

И. Туторский

23716. **Облучение ненасыщенных полиэфирных смол.** Чарлсби, Уичерли (The irradiation of unsaturated polyester resins. Charlesby A., Wycherley V.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, 2, № 1, 26—34 (англ.; рез франц., русск., нем.)

Полиэфирная смола (I), полученная конденсацией 3,33 моля малеинового ангидрида, 3,33 моля фталевого ангидрида и 6,99 моля этиленгликоля при 170° (среднечисленный мол. вес 890, число двойных связей на молекулу 2,6), облучалась быстрыми электронами (2 *Мэв*), полученными на ускорителе Ван-де-Граафа. По мере облучения сиропообразная I превращается в твердый термопластичный продукт. Отверждение образцов I происходит на глубину 6 *мм*, соответствующую проникающей способности электронов. Миним. доза облучения, вызывающая отверждение, равна 1—2 мегарадианов. С увеличением дозы облучения увеличиваются сопротивление разрыву, модуль Юнга, твердость, уд. вес и уменьшаются относительное удлинение и растворимость в толуоле. При низких дозах наблюдается эффект последействия облучения, заключающийся в изменении свойств образца после его выдерживания (минимум 2 дня). Методом УФ-спектроскопии показано, что содержание фталевых эфиров в толуольном экстракте облученной I сильно повышено по сравнению с исходным значением; это объясняется большей скоростью расхода малеинового ангидрида при поликонденсации и обогащением реакционной смеси низкомолекулярными фталевыми полиэфирами, не участвующими в процессе поперечного сшивания при облучении. При критич. дозе облучения (7 мегарадианов), выше которой не наблюдается эффект последействия, и мол. весе I 890 энергетич. выход р-ции равен 155 молекул на 100 *эв* поглощенной энергии.

И. Туторский

23717. **Деструкция высокополимеров.** Брайс, Гринвуд (The degradation of high polymers. Bryce W. A. J., Greenwood C. T.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 480—483 (англ.)

В предположении, что в полимере все связи имеют одинаковую прочность, выведены ур-ния для констант скоростей р-ции деструкции нулевого порядка $k_0 = w[P_t^{-1} - P_0^{-1}] / Mt$ и первого порядка $k_1 = (1/t) \times \ln[(1-P_0^{-1}) / (1-P_t^{-1})]$ (1), где w — вес полимера, P_0 и P_t — средняя степень полимеризации исходного полимера и полимера в момент времени t, M — мол. вес мономерного звена; для начальной стадии ур-ние (1) может быть преобразовано в $k_1 = (1/t)[P_t^{-1} - P_0^{-1}]$. На примере имеющихся в литературе данных показано, что при деструкции полистирола и целлюлозы действительно соблюдается линейная зависимость между обратной величиной изменения средней степени полимеризации ΔP^{-1} (или $\Delta[\eta]^{-1}$) и временем. Полученные результаты обсуждены с точки зрения существования слабых связей в молекулах полистирола и целлюлозы.

А. Праведников

23718. **Исправление к статье: Мостафа «Деградация высокополимеров ультразвуковыми волнами»** (Errata. Mostafa M. A. K.), J. Polymer. Sci., 1957, 25, № 111, 502 (англ.)

К РЖХим, 1957, 51498.

23719. **Деградация сополимера хлористый винилиден — хлористый винил в растворе циклогексанона.** Менчик, Ланикова (Degradace kopolymeru vinylidenchlorid — vinylohlorid v cyklohexanonovém roztoku. Menčík Zdeněk, Láníková Jiřina), Chem. listy, 1957, 51, № 2, 229—232 (чешск.)

Деградация сополимера хлористый винилиден — хлористый винил в р-ре циклогексанона вызвана перекисными в-вами, образующимися самопроизвольно при стоянии циклогексанона на воздухе. Вискозиметрич. измерениями показано, что прибавление перекиси бензоила ускоряет деградацию, добавки бензохинона препятствуют деградации. Ингибирующий эффект убывает в ряду бензохинон, пикриновая к-та, гидрохинон, пирокатехин, резорцин.

M. Kolínský

23720. **Исследования поликапрамида. III. Термическое разложение поликапрамида в присутствии катализатора.** Иноуэ, Сумото (ポリカプロアマイドに關する研究. 第 3 報. ポリカプロアマイドの接觸熱分解について. 井上良三, 須本操), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 119, 131—138 (японск.)

23721. **Омыление полиметилметакрилата. III. Влияние степени полимеризации на омыление кислотой.** Сакурада, Сакагути, Фукуи (ポリアクリル酸メチルの鹼化反應.第3報.重合度の影響,酸鹼化などについて. 櫻田一郎, 坂口康義, 福井節也), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 137, 408—414 (японск.; рез. англ.)

Скорости щел. омыления полиметилметакрилатов со степенью полимеризации 2780 и 124 существенно не различаются. Кислотное омыление полиметилметакрилата по ходу р-ции подчиняется мономолекулярному ур-нию, но константа скорости значительно меньше, чем для низкомолекулярных эфиров с подобной структурой. Поведение полибутилакрилата при щел. омылении аналогично поведению полиметилакрилата. Часть II см. РЖХим, 1957, 57748.

Резюме авторов

23722. **Успехи в области получения пластиков.** Имото (プラスチックスの發展. 井本稔), 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 6, 11—16 (японск.)

Популярная статья.

Х. Б.

23723. **Применение персульфата аммония, перекиси бензоила и *азо-бис*-изобутиронитрила в качестве катализаторов полимеризации в гомогенной фазе.** Окамура, Мотояма (均一系溶液重合の觸媒としての過硫酸アンモン, 過酸化ベンゾイル, アゾビスイソブチロニトリルの比較. 岡村誠三, 本山卓彦), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, 13, № 135, 317—322 (японск.; рез. англ.)

Изучалась начальная стадия полимеризации металметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА) в гомог. фазе при использовании катализаторов $(NH_4)_2S_2O_8$ (ПА), $(C_6H_5 \cdot CO)_2O_2$ (ПБ) и *азо-бис*-изобутиронитрила (АБН). В качестве среды применяли р-ры диоксан-

вода или CH_3COOH-вода. ПА и АБН предварительно перекристаллизовывали из CH_3OH, ПБ осаждали из р-ра $CHCl_3$ добавлением CH_3OH. Установлено, что применение различных катализаторов не оказывало влияния на скорость и степень полимеризации в начальной стадии, что подтверждает выводы, сделанные Харкинсом. Результаты опытов приведены в соответствующих графиках и таблицах. В. Иоффе

23724. **О линейных олигамидах, образующихся при реакции адипиновой кислоты с гексаметилендиамином.** **Цан, Лауэр** (Über lineare Oligamide der Adipinsäure mit Hexamethylendiamin. Zahn Helmut, Lauer Werner), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2-3, 85—118 (нем.; рез. англ.)

Некоторые соединения трех рядов линейных полимер-гомологов получены при взаимодействии обоих компонентов найлона — адипиновой к-ты (I) и гексаметилендиамина (II). При этом возможно образование метакрилата (ММА) и винилацетата (ВА) в гомог. трех видов полимеров: 1) диаминов (с гексаметилендиаминной концевой группой), 2) дикарбоновых к-т (с группой адипиновой к-ты на конце цепи) и 3) аминокислот (с группами гексаметилена и адипиновой к-ты на концах цепи). Описаны различные методы синтеза таких соединений: р-ция между дихлорангидридом I с двумя молями ε-аминокапронитрила с последующим гидрированием динитрила в диамин, р-ция II с хлорангидридом моноэтилового эфира I, аминолиз моно- и диэтилового эфира I при помощи II, сплавление адипановокислого II, нагревание низших олигомеров, нагревание олигомеров с мономерами, частичный гидролиз найлона и др. Приведены физ. константы полученных соединений. Элементарный анализ, определение т-ры плавления и криоскопич. мол. веса дают надежные результаты только для низших олигомеров; аминный N определялся по кол-ву N, выделяющегося при р-ции с нитритом. Исследование ИК-спектров обнаружило близкое сходство между спектрами олигомеров и найлона; в обоих случаях найдены 4 резкие полосы поглощения в области 3350—2850 *см*$^{-1}$; наиболее интенсивная полоса, приписываемая колебаниям NH-группы, указывает на *транс*-положение амидогруппы в решетке. Отдельные классы соединений идентифицированы по дополнительным полосам поглощения, соответствующим функциональным группам. Диаграммы Дебая — Шеррера показывают для большей части олигомеров те же рефлексы, что и порошок найлона; кристаллизация олигомеров аналогична известной для макромолекул; расстояние между цепями не зависит от мол. веса. Отличие от найлона обнаружено при рассмотрении диаграмм, полученных в камере Краткого; этим же методом установлены различия между отдельными олигомерами. Новые олигомеры с мол. весом < 1000 представляют интерес при исследованиях в области синтетич. волокон и, кроме того, могут служить эталонами при проведении физ.-хим. исследований. Н. М.

23725. **Смолы, получаемые конденсацией *бис*-фенола (2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана) и фурфурола.** **Паскуариэлло, Леонарди** (Resine di condensazione fra bisfenolo e furfurolo. Pasquariello Elia, Leonardi Giuseppina), Ann. chimica, 1957, 47, № 6, 713—721 (итал.)

Исследована конденсация в водн. щелочи 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана (I) с фурфуролом (II) при мол. отношении компонентов 1 : 0,45 и 1 : 1. Скорость р-ции определялась или по убыли II, или по выделению H_2O. Смолы, получаемые при отношении I : II<1, растворимы в большей части органич. р-рителей; растворимость уменьшается при увеличении продолжительности процесса. Продукты, получаемые при отношении I : II ⩾ 1, растворяются хуже и не полностью. Тогда как фенольные смолы затвердевают только под воздействием агентов основного характера, получаемые смолы затвердевают не только под воздействием щелочей, но также и к-т. Скорость затвердевания смолы возрастает с увеличением кол-ва II, взятого для ее получения. Предполагается, что первой стадией р-ции является образование дифенилолпропанфурилкарбинола, дающего далее с выделением H_2O полимерные (ди-*бис*-фенол)-фуранметаны. Этот механизм подтверждается быстрым связыванием II в реакционной смеси и значительно более длительным процессом выделения H_2O. Последующее затвердевание смолы является результатом образования трехмерной структуры. Различные стадии процесса исследовались с помощью электронного микроскопа. Полученные смолы могут формоваться при 135—175° и давл.> 60 *атм* с применением в качестве наполнителя древесных опилок. Приводится методика получения I из фенола и ацетона конденсацией в присутствии H_2SO_4. В. Щекин

23726. **Полиалкилендисульфиды. XIII. Полимеры, полученные из 4-винил-1-циклогексена и *d*-лимонена.** **Марвел, Олсон** (Polyalkylene sulfides. XIII. Polymers from 4-vinyl-1-cyclohexene and *d*-limonene. Marvel C. S., Olson L. Elmer), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 23—28 (англ.; рез. нем., франц.)

С целью получения полиалкиленсульфидов с каучукоподобными свойствами (часть XII, РЖХим, 1954, 12760) использованы 4-винил-1-циклогексен (I) и *d*-лимонен. Из I и тиоуксусной к-ты получены два моно- и одно дипроизводное. Исследование ИК-спектров показало, что одно из монопроизводных (т. кип. 117—119°/13 *мм*) содержит конечную винильную группу (995 и 913 *см*$^{-1}$), во втором (т. кип. 125—127°/13 *мм*) соответствующие полосы отсутствуют. Все 3 соединения имеют резкую полосу поглощения при 953 *см*$^{-1}$, характерную для тиоэфирной группы. Из *d*-лимонена и тиоуксусного эфира получен дитиоэфир. При гидролизе всех полученных тиоэфиров образуются соответствующие меркаптаны. Полиалкиленсульфиды получены из этих меркаптанов и диаллила, а также из меркаптанов и тех диолефинов, которые использованы в качестве исходных продуктов для получения этих меркаптанов. Полимеризация проводилась в р-ре уксуснокислого Na в присутствии персульфата NH_4, $NaHSO_3$ и $CuSO_4$ при pH 3,4. Меркаптан и диолефин применялись в эквимолекулярных кол-вах. При 30° полимеризация продолжается 4 суток. Выделенные после разрушения эмульсии полимеры (образующиеся с выходом до ~90%) мягкие и липкие; [η] равна 0,12—0,36. Дана характеристика исходных продуктов, описаны синтез тиоэфиров и условия их гидролиза. Н. Мотовилова

23727. **Из области гетероцепных полиамидов. Сообщение I. О влиянии заместителей у азота на свойства полиамидов из *n,n'*-диаминодифенилметана.** **Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Краснянская Э. А.**, Изв. АН СССР, отд. хим. н., 1957, № 5, 626—630

Изучены свойства полиамидов из N,N'-диалкил-*n,n'*-диаминодифенилметана (диметил-I, диэтил-II) и адипиновой и себациновой к-т с различной степенью замещения амидного водорода на метильный или этильный радикал. Поликонденсация I и II с к-тами проводилась в токе N_2 при повышении т-ры от 160 до 280° в течение 6 час. и выдержке в вакууме в течение 2—4 час. Показано, что при замещении амидного водорода на алкильный радикал и с увеличением мол. веса взятой дикарбоновой к-ты т-ры размягчения и плавления полимеров снижаются. Показано, что свойства полиамидов определяются водородными связями между амидными группами, а взаимодействие ароматич. ядер играет второстепенную роль. С. Якушкина

23728. **Новое в области синтеза гетероцепных элементорганических полимеров. Андрианов К. А.,** Успехи химии, 1957, 26, № 8, 895—922

Обзор методов получения, свойств и областей применения кремнийорганич. полимеров, полиорганометаллосилоксанов (Al, Ti, Sn, B, Sb, P, Pb), полиорганосилилтитанооксанов и фосфорборвисмуторганич. полимеров. Библ. 108 назв. Е. Родионова

23729. **О получении полиорганоборосилоксанов методом гетерофункциональной конденсации. Андрианов К. А., Волкова Л. М.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 303—309

Исследовались р-ции алкил-(арил)-ацетоксисиланов с бутиловым эфиром борной к-ты и алкил-(арил)-этоксисиланов или алкил-(арил)-бутоксисиланов с триацетоксибором. Найдено, что при нагревании указанных соединений происходит ступенчатая р-ция гетерофункциональной конденсации с образованием полиорганоборосилоксанов, цепи которых содержат связь Si—O—B. При этом выделяется бутилацетат и соответственно этилацетат. Установлено, что связь Si—O—B в полученных полиметилфенилборосилоксанах легко расщепляется при действии водн. р-ров к-т и щелочей с выделением борной к-ты и кремнийорганич. полимера. Т. Макарова

23730. **Синтез жидких (1-*n*)-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов. Андрианов К. А., Одинец В. А.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 684—691

Описано получение ряда жидких (1-*n*)-гексаметилполихлорфенилэтилсилоксанов общей ф-лы $(CH_3)_3SiO[Si-O(C_2H_5)C_6H_{5-m}Cl_m]_nSi(CH_3)_3$ с $m = 1 \div 3$ и $n = 3 \div 6$. Новые линейные полимеры образуются при согидролизе (хлорфенил)-этилдихлорсиланов (ФЭХС) (полученных хлорированием фенилтрихлорсилана и действием $MgBrC_2H_5$) и триметилхлорсилана (I). Установлено, что диэлектрич. проницаемость полученных соединений и энергия активации вязкого течения увеличиваются с ростом кол-ва атомов хлора в фенильном радикале и с увеличением числа атомов Si в молекуле. Согидролиз проводили при 90—95° 2–3 часа. К смеси 400 *г* воды и 100 *г* толуола постепенно прибавляли смесь, состоящую из 0,41 моля ФЭХС, 1 моля I и 100 *г* толуола. После охлаждения продукт отмывали от HCl, отделяли толуольный слой, отгоняли толуол и перегоняли в вакууме или очищали кипячением с 5÷8% активированной глины «кил». Е. Кронгауз

23731. **Синтез полиметилдиметилсилоксанов. Андрианов К. А., Мантрова В. М.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1243—1249

Показано, что при конденсации диметилдихлорсилана (I) и метилтрихлорсилана (II) с диметилдиэтоксисиланом (III) при 100 ÷ 140° в присутствии $FeCl_3$ образуются полиорганосилоксаны (ПОС). Р-ция катализируется водой, что вытекает из наблюдаемой большей активности $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Этот вывод подтверждается тем, что $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ также вызывают р-цию гетерофункциональной конденсации, а безводн. $AlCl_3$ практически р-цию не катализирует (каталитич. активность безводн. $FeCl_3$ объясняется наличием в нем следов воды). Предложена схема р-ции с предварительным частичным гидролизом I, II и III. Образуются ПОС большого мол. веса общей ф-лы $(CH_3)_2ClSi-O-[Si(CH_3)_2-O-]_n-Si(OC_2H_5)(CH_3)_2$. Участие в конденсации II приводит к разветвлению цепей. В результате гидролиза водой 50%-ного р-ра ПОС в толуоле при 18—20° получены диметилсилоксановые полимеры. Фракционирование последних показало, что > 50% веса полимеров приходится на фракции с мол. в. 900 ÷ 1100. Полидисперсность возрастает с удлинением времени конденсации. Л. Песин

23732. **Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 99. Поликонденсация хлористого метилена с бензолом. Колесников Г. С., Коршак В. В., Смирнова Т. В. Сообщение 100. О зависимости температур размягчения полиамидов и полиэфиров от строения звена. Коршак В. В., Колесников Г. С., Виноградова С. В., Фрунзе Т. М.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 375—382; Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1600—1611

99. Изучалась р-ция поликонденсации хлористого метилена с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Р-ция протекает при нагревании в пределах 50—100° с образованием дифенилметана (110—120° при 3 *мм*), дибензилбензола (190—210° при 3 *мм*) и полифениленметила мол. в. 970—1470 вне зависимости от соотношения реагентов. Образование трехмерных нерастворимых продуктов поликонденсации не наблюдается даже при избытке хлористого метилена в реакционной среде, значительно превышающем эквимолекулярное соотношение реагирующих в-в, что объясняется образованием в цепи полимера дигидроантраценовых циклов, приводящих к остановке роста цепи и препятствующих разветвлению и образованию трехмерных структур.

100. На основании ранее опубликованных работ (библ. 20 назв.) показано, что т-ра плавления полиамидов и полиэфиров зависит от возможности плотной упаковки звеньев макромолекул в кристаллич. модификацию, чему способствует симметричное строение исходных в-в, а также наличие водородных связей и полярных групп. Парафениленовые и гидрированные парафениленовые (*транс*-изомеры) звенья макромолекул способствуют образованию прочных высокоплавких полимеров. Наличие эфирных и сульфидных связей, боковых алкильных или арильных групп, а также мета- и орто-заместителей в ароматич. производных затрудняет кристаллизацию. Сообщение 98 см. РЖХим, 1957, 34608. Т. Макарова

23733. **Строение фенолов, выделенных из смол, и их биогенетическая взаимосвязь. XXII. Об абсолютной конфигурации лигнанов. Карнмальм** (Constitution of resin phenols and their biogenetic relations. XXII. On the absolute configuration of lignans. Carnmalm Bernt). Acta chem. scand., 1956, 10, № 3, 477 (англ.)

Из диметилового эфира (—)-дигидрогваяретовой к-ты озонолизом и последующим окислением H_2O_2 получена диметиладипиновая к-та (I), обладающая слабым правым вращением. Ее строение подтверждено превращением в диметилциклопентанон, показывающий высокое отрицательное вращение. Работа продолжается в направлении установления связи I с диметилянтарной к-той (II). Предполагается декарбоксилированием кислого эфира II получить α-метилмасляную к-ту, происхождение которой связано с глицериновым альдегидом. Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 77222. А. Чуксанова

23734. **Действие каротиноидов на процессы самоокисления и полимеризации. Сообщение V. Самоокисление и дисакриловая полимеризация акролеина в присутствии α- и β-каротина. Бодя, Молдован** (Asupra acţiuni carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota V. Autoxidarea şi polimerizarea disacrilică a acroleinei în prezenţă de α-şi β-carotină. Bodea C., Moldovan A.), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 3—4, 161—165 (рум.; рез. русск., франц.)

Показано, что добавка α- и β-каротина (I) к акролеину (II) (даже в кол-ве 2 *мг* I на 100 *мл* II в 40 *мл* C_6H_6), находящемуся под воздействием рассеянного солнечного света, ингибирует инициируемый ацил-

ными и перацильными радикалами процесс аутоокисдации II (возникает индукционный период продолжительностью в 1 час); I действует как акцептор перекисного O_2. Малые кол-ва I ускоряют дисакриловую полимеризацию II (образуется дисакрила в ~5 раз больше, чем за то же время в контрольном опыте), по-видимому, за счет образования гидроперекиси I. Заключено, что I можно использовать в качестве инициатора р-ций полимеризации II. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 43076. Л. Песин

23735. **Синтетические макромолекулярные вещества с реакционноспособными группами. Керн, Шульц** (Synthetische makromolekulare Stoffe mit reaktiven Gruppen. Kern W., Schulz R. C.), Angew. Chem., 1957, 69, № 5, 153—171 (нем.)

Описаны способы получения, свойства и хим. превращения производных полиакриловой к-ты (гидразид, гидроксамовая к-та и амид), производных поливинилового спирта, полиакролеина и полиметакролеина, поливинилсульфокислоты и ее производных, сополимеров стирола и малеинового ангидрида. Е. Кронгауз

23736. **N-виниловые производные. III. Синтез винилмочевин, винилкарбаматов и их полимеров. Харт** (Dérivés N-vinyliques. III. Synthèse des vinylurées des vinylcarbamates et de leurs polymères. Hart R.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 3—4, 229—243 (франц.; рез. англ.)

Взаимодействием винилизоцианата (I) [синтезирован по методу (см. РЖХим, 1957, 11653)] с NH_3 (II), $C_2H_5NH_2$ (III), $C_6H_5NH_2$ (IV), N-метиланилином (V), CH_3OH (VI), C_2H_5OH (VII), получены соответственно: винилмочевина (VIII), N-винил-N′-этилмочевина (IX), N-винил-N′-фенилмочевина (X), N-винил-N′-метил-N′-фенилмочевина (XI), метилвинилкарбамат (XII) и этилвинилкарбамат (XIII), р-цией изопропенилизоцианата (XIV) (синтезированного аналогично I) с II, III и VI получены соответственно изопропенилмочевина (XV), N-изопропенил-N′-фенилмочевина (XVI) и метилкарбамат (XVII) (вместо ожидавшегося метилизопропенилкарбамата). Из VIII, IX, X, XV, XII и XIII получены продукты полимеризации. Показано, что продукт р-ции мочевины (XVIII) с ацетальдегидом (XIX), вопреки Шиффу, не представляет собой этилиденмочевины (XX). Взаимодействием 30 *г* I в 30 *мл* эфира с 50 *г* II в 50 *мл* эфира (охлаждение смесью ацетон-твердая CO_2) с последующей отгонкой избытка II и эфира получена VIII, выход 33 *г*, т. пл. 80—81°. Из 16 *г* VIII в 32 *мл* воды в присутствии 80 *мг* $K_2S_2O_8$ и 80 *мг* $NaHSO_3$ после 7 часовой выдержки при 25° в атмосфере N_2 высаждена нерастворимая фракция А, вес 1,5 *г* и выделена основная фракция В, вес 13,0 *г*, с характеристич. вязкостью [η] 0,024 (в воде) и 0,034 (в сп.). После 2 суток выдержки 7 *г* XVIII в р-ре 25 *г* XIX в 90 *мл* абс. VII получено соединение ф-лы $C_9H_{20}O_2$ (а не XX), вес 6,4 *г*, т. пл. 185—187° (из сп.). Из 7 *г* р-ра I в 40 *мл* эфира и 6 *г* III в 40 *мл* эфира (0°) получено 6,9 *г* IX, т. пл. 96°; нагреванием 2 *г* IX в 2,5 *мл* ацетона с 11 *мг* *азо-бис*-изобутиронитрила (XXI) (6 час. 60°) получено 1,95 *г* полимера, [η] 0,23 (в воде). Из 5 *г* I в 90 *мл* эфира и 6,7 *г* IV в 90 *мл* эфира (т-ра 10—15°) получено 8,3 *г* X, т. пл. 130—131° (124—125° в трубке Тиля), гидрированием X в присутствии Pd/C получена N-этил-N′-фенилмочевина, т. пл. 98—99°, в дистиллате от перегонки X с водой (подкисленной H_2PO_4) идентифицирован XIX (т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 167°, из остатка от перегонки выделена фенилмочевина, т. пл. 146°). Нагреванием (24 часа, 60°) 5 *г* X и 14 *мг* XXI в 11 *мл* ацетона с последующим высаждением эфиров получен полимер, выход (после очистки растворением в спирте и высаждением эфиром) 520 *мг*, [η] 0,27. Из 6 *г* I в 70 *мл* эфира и 9,3 *г* V в 70 *мл* эфира при т-ре < 10° получен XI, выход 9,3 *г*, т. пл. (из ацетона) 131° (в трубке Тиля 124—125°). Из 8,5 *г* XIV в 30 *мл* ацетона и II (в избытке) при −80° после отгонки избытка II и ацетона получен XV, выход 7,9 *г*, т. пл. 74—75°; нагреванием (4 часа, 60°) 3,8 *г* XV и 20 *мг* XXI в 4 *мл* ацетона в атмосфере N_2 получен полимер, выход 2,34 *г* [η] 0,014 (в воде); при гидролизе 4 *г* XIV в 15 *мл* ацетона с 1 *г* воды получена (вместо ожидавшейся NN′-диизопропенилмочевины) мочевина, т. пл. 134°. Из 5 *г* XIV в 50 *мл* эфира и 5,6 *г* IV при т-ре 0—10° получена XVI, выход 6 *г*, т. пл. 140° (по Кофлеру) и 111—113° (по Тилю), восстановлением (Pd) XVI получена N-изопропил-N′-фенилмочевина, т. пл. 154°. Из 9,5 *г* I и 8 *г* VI при 20° с последующей отгонкой в вакууме (атмосфера N_2, ингибитор полимеризации *м*-динитробензол (XXII)) получен XII, выход 8,5 *г*, т. кип. 167—168°/760 *мм*, 79—80°/22 *мм*, т. пл. 48—49°; нагреванием 2,8 *г* XII и 15 *мг* XXI в C_7H_6 (в N_2, 3 часа, 75°) получен полимер, выход 2,75 *г*, [η] 1,14 (в VI). Р-цией 22,7 *г* I с 15,2 *г* абс. VII при 20° получен (после отгонки в вакууме, атмосфера N_2, ингибитор XXII) XIII, выход 33 *г*, т. кип. 88°/20 *мм*, 63°/3 *мм*, т. пл. 23°. Нагреванием 9 *г* XIII и 45 *мг* XXI в 81 *мл* C_6H_6 (24 часа, 75°) получен полимер, выход 8,2 *г* (очищен растворением в ацетоне и высаждением гексаном), [η] 0,27 (в ацетоне). Из XIV и VI получен XVII, т. пл. 54—55°. Л. Песин

23737. **О синтезе бензамидных смол. Барамбойм Н. К., Петухов М. С.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 99—102

Изучались условия синтеза линейных мономеров из моноамидов арилкарбоновых к-т и формальдегида. Получение бензамидформальдегидной смолы проводится по методике: измельченный бензамид и влажный триоксиметилен в мол. соотношении 1 : 4 смешивают в фарфоровой чашке и нагревают по возможности быстро до 180 ± 5°; эту т-ру поддерживают при непрерывном перемешивании расплавленной массы в течение 4 час. Далее выливают массу на металлич. лист и охлаждают. Образуется прозрачная плавкая бензамидная смола светло-желтого цвета. Приведены основные физ.-хим. характеристики бензамидформальдегидной смолы. В. Рабинович

23738. **Фосфорорганические полимеры. Сообщение 1. Полимеризация циклических эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот. Коршак В. В., Грибова И. А., Андреева М. А.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 5, 631—637

Исследована способность к полимеризации циклич. эфиров (ЦЭ) алкил- и арилфосфиновых к-т. Синтезированы эфиры: а) метилфосфиновой к-ты: гликолевый (I-эфир), триметиленгликолевый (II), тетраметиленгликолевый (III), пентаметиленгликолевый (IV) и диэтиленгликолевый (V); б) α-хлорметилфосфиновой к-ты: тетраметиленгликолевый (VI); в) бутилфосфиновой к-ты: тетраметиленгликолевый (VII), г) фенилфосфиновой к-ты: тетраметиленгликолевый (VIII), гликолевый (IX). 26,6 *г* хлорангидрида метилфосфиновой к-ты в 100 *мл* диоксана постепенно прибавили к смеси 12,4 *г* этиленгликоля, 40,4 *г* триэтиламина в 300 *мл* диоксана при 0 ± 5°, затем нагревали до 100° 1 час. На другой день отфильтровали и разогнали, выход I 30%, т. кип. 104—105°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4470, d_4^{20} 1,3219. Аналогично получены остальные эфиры (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}); IX, 18,4, 119—122/3, 56—58 (из эф.); II, 60,5, 110—112/3, 98—99 (CCl_4); III, 42,4, 97—99/3, 67,5—69 (эф.), 1,4623, 1,226; VI, 42, 118—119/3, 67—68 (петр. эф.); VII, 28,9, 122/5, 1,4627, 1,1073; VIII, 125—127/3, 76—77,5 (петр. эф.); V, 13,9, 105—107/3, 1,4644, 1,324; IV, 3—5, 118—120/4, 1,4652, 1,1519. Полимериза-

цию ЦЭ проводили при 140° (10—70 час.) в присутствии Na или 3—5% воды. В качестве катализаторов (К) испробованы также NaOH, K_2CO_3, HCl (к-та), CH_3COOH, адипиновая к-та, H_3PO_4, камфаросульфокислота, LiOH, гексаметилендиамин, гексаметилендиаммонийадипат. Активность всех К одинакова, кроме H_3PO_4, которая неактивна. Полученные полимеры — вязкие жидкости со степенью полимеризации 3—4. Наибольшей склонностью к полимеризации обладают пятичленные ЦЭ. С. Якушкина

23739. **Исследование сульфата в нитроцеллюлозе посредством меченного $S^{35}O_4^{-}$. Брикнелл, Тревой, Спинкс** (A study of sulphate in nitrocellulose using $S^{35}O_4^{-}$-as tracer. Bricknell A. G., Trevoy L. W., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 704—714 (англ.)

Найдено, что стабилизованная нитроцеллюлоза (СНЦ), содержащая 60 *мг* H_2SO_4 (100 *г* СНЦ), при контакте с разб. р-ром $H_2S^{35}O_4$ (2 суток, 24—80°) не вызывает уменьшения активности р-ра, т. е. не имеет места обмен между H_2SO_4, связанной с СНЦ, и $H_2S^{35}O_4$. Таким образом H_2SO_4 в СНЦ является адсорбированной, а связана более прочно. И. Лишанский

23740. **Циклические и полимерные шиффовы основания. Гребер** (Über zyklische und polymere Schiffsche Basen. Greber Gerd), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 127—134 (нем.)

Обзор. Библ. 24 назв. Х. Б.

23741. **О полимеризации ненасыщенных органических соединений. Рунге** (Über die Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen. Runge Franz. Ber. Verhandl. Sächsisch. Akad. Wiss, Leipzig. Math.-naturwiss. Kl., 1957, 102, № 3, 13 S., ill.) (нем.)

23742 К. **Химия высокомолекулярных соединений. Коршак В. В.** Перев. с русск. (Chemia związków wielkocząsteczkowych. Korszak W. W. Tłum. z. roc. Warszawa, PWN, 1957, 587 s., il., 69 zł.) (польск.)

См. также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 20353, 20801, 20806, 20840, 20843

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Успехи биофизики и биофизической химии. Том 8. Ред. Батлер, Кац (Progress in biophysics and biophysical chemistry. Vol. 8. Ed. Butler J. A. V., Katz B.). London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, VIII, 409 pp., ill., £ 5 5 sh. (англ.)

В книге имеется ряд статей, представляющих интерес для химиков и биохимиков (цифры обозначают №№ страниц оригинала):

1. Электрохимия бактериальной поверхности. Джеймс (James A. M.), 95—142.
2. Влияние радиации на синтез ДНК в клетках млекопитающих. Келли (Kelly Lola S.), 143—163.
3. Поверхность аксона. Шмитт, Гешвинд (Schmitt F. O., Geschwind N.), 165—215.
4. Биосинтез некоторых компонентов соединительной ткани. Смит (Smith R. H.), 217—240.
5. Проницаемость для ионов оболочки эритроцитов. Глинн (Glynn I. M.), 241—307.
6. Физическая химия ДНК. Шутер (Shooter K. V.), 309—346.
7. Биосинтез белков. Лофтфилд (Loftfield Robert B.), 347—386. Л. Б.

Контроль чистоты с помощью термического анализа. Ред. Смит (Purity control by thermal analysis. Proc. Internat. Sympos. on Pirity Control by Thermal Analysis, Amsterdam, 1957, Ed. Smit W. M., Amsterdam — London — New York — Princeton Elsevier, 1957, XII, 182 pp., ill.)

Доклады, представленные на Международный симпозиум по контролю чистоты веществ с помощью термического анализа, организованный комиссией по физико-химическим константам Международного союза чистой и прикладной химии, состоявшийся в Амстердаме 24—26 апреля 1957 г.

В сборник включено 16 статей (все статьи снабжены резюме на английском, французском и немецком языках; цифры означают №№ страниц оригинала):

1. Предплавление и образование твердых растворов. Уббелоде (Ubbelohde A. R.), 1—6 (англ.)
2. Молекулярное вращение и трансляция в кристаллах соединений, образованных сильно разветвленными углеводородами. Астон (Aston J. G.), 7—14 (англ.)
3. Некоторые соображения о выборе метода определения чистоты с помощью криоскопии. Херингтон (Herington E. F. G.), 15—22 (англ.)
4. Погрешности при определении кривых температура — теплосодержание. Смит (Smit W. M.), 23—35 (англ.).
5. Расчет криоскопических данных. Сейлор (Saylor Charles Proffer), 36—42 (англ.)
6. Использование кривых затвердевания и плавления для вычисления степени чистоты с помощью вычислительных машин с перфокартами. Киниц (Kienitz Hermann), 43—48 (нем.).
7. Достижимость равновесия в системах, образованных жидкостью и по крайней мере одной твердой фазой. Свентославский, Зиеборак (Swietoslawski W., Zieborak K.), 49—53 (нем.)
8. Сравнение криоскопических определений чистоты бензола термометрическим и калориметрическим методами. Гласгоу, Росс, Хортон, Энагонио, Диксон, Сейлор, Фурукава, Рейлли, Хеннинг (Glasgow A. R. Jr, Ross G. S., Horton A. T., Enagonio D., Dixon H. D., Saylor C. P., Furukawa G. T., Reilly M. L., Henning Jeanette M.), 54—79 (англ.).
9. Определение чистоты по точке плавления. Ограничения, выясненные при калориметрических исследованиях в области плавления. Мак-Каллох, Уоддингтон (McCullough John P., Waddington Guy), 80—96 (англ.).
10. Термический анализ нормальных алканов. Мазе (Mazee W. M.), 97—106 (англ.).
11. Точки затвердевания и ход кривых нагревания для систем из взаимных пар органических солей (соли аминов и жирных кислот). Скау, Магн, Мод (Skau Evald L., Magne Frank C., Mod Robert R.), 107—114 (англ.).
12. Экспериментальные методы криоскопических определений чистоты, применяемые в настоящее время Исследовательской химической лабораторией в Теддингтоне. Хандли (Handley R.), 115—124 (англ.).
13. Вычисление криоскопических констант для определения чистоты методом точки затвердевания. Бар-

нард-Смит, Уайт (Barnard-Smith D. G., White P. T.), 125—132 (англ.).

14. Автоматический адиабатический низкотемпературный калориметр. Сталл (Stull Daniel R.), 133—143 (англ.).

15. Упрощенный калориметр для точного определения чистоты. Пилчер (Pilcher Geoffrey), 144—160 (англ.).

16. Автоматическая (или полуавтоматическая) аппаратура для определения кривых плавления. Смит, Катеман (Smit W. M., Kateman G.), 161—174 (англ.).

В конце сборника (стр. 173—180) приведено краткое изложение дискуссии (23 участника).

По предложению проф. Астона была принята резолюция, в которой отмечается, что кривые плавления и затвердевания не всегда являются надежным критерием чистоты.

Указанные выше доклады опубликованы в журнале Analytica Chimica Acta, 1957, 17, № 1. В. Соколов

Осуществление химических реакций в технике. 1-й Европейский симпозиум по химической технике. 12-е собрание Европейской федерации химической техники. Амстердам, 7, 8 и 9 мая 1957 г. Ред. Ритема (Chemical Reaction Engineering. 1st Europ. Sympos. on Chem. Engng 12th Meeting Europ. Federat. Chem. Engng Amsterdam, 7th, 8th and 9th May, 1957. Ed. Rietema K. (Internat. Ser. Monogr. on Chem. Engng, 1. Spec. Suppl. to Chem. Engng Sci.) London — New York — Paris — Los Angeles. Pergamon Press, 1957, viii, 200 pp., ill., 80 sh.) (англ.)

Приведены доклады и дискуссии по ним; статьи снабжены резюме на французском, немецком и английском языках.

Содержание (цифры означают №№ страниц оригинала):

Вступительное слово. Влугтер (Vlugter J. C.), 1—2 (франц., нем., англ.).

Раздел 1. Вводные статьи.

Микро- и макрокинетика. Кревелен (Krevelen D. W. van), 5—17 (англ.).

Введение в кинетику химических реакций. Летор (Letort Maurice), 18—44 (франц.).

Роль физических факторов при осуществлении химических реакций в технике. Крамерс (Kramers H.), 45—58 (англ.).

Раздел 2. Явление переноса при гетерогенных реакциях.

Влияние массообмена на течение гетерогенных газовых реакций. Викке (Wicke E.), 61—71 (нем.)

Технологические аспекты окисления меркаптанов в щелочных растворах: кинетика реакции и расчет реактора. Вуссе (Vusse J. G. van de), 72—80 (англ.).

Абсорбция CO_2 карбонатно-бикарбонатными буферными растворами в колонне с орошаемыми стенками. Нейсинг, Крамерс (Nysing R. A. T. O., Kramers H.), 81—89 (англ.).

Раздел 3. Неоднородное распределение концентраций.

Влияние недостаточного смешения на протекание гомогенных реакций. Данквертс (Dankwerts P. V.), 93—102 (англ.).

Гетерогенные реакции в жидкой фазе: влияние взаимодействия между каплями дисперсной фазы и распределение времен пребывания. Ритема (Rietema K.), 103—112 (англ.).

Расчет реакторов для проведения реакции в случае жидкостей с частичной взаимной растворимостью (Gemischtphase-Reaktionen). Гофман (Hofmann H.), 113—122 (нем.).

Раздел 4. Эффективность и устойчивость работы реактора.

Значение оптимального температурного режима в реакторах. Денби (Denbigh K. G.), 125—132 (англ.)

Характер стационарного состояния экзотермических процессов. Херден (Heerden C. van), 133—145 (англ.).

Технологические аспекты каталитического окисления аммиака с применением платиновых сеток. Уле (Oele A. P.), 146—157 (англ.)

Раздел 5. Вопросы расчета реактера.

Использование кинетики реакции при расчете некоторых типичных промышленных реакторов. Шенеман (Schoenemann K.), 161—176 (нем.).

Опыты и расчеты по массообмену для случая абсорбции окислов азота при получении азотной кислоты. Брёц, Шнур (Brötz W., Schnur P.), 177—191 (нем.).

Заключительные замечания и обзор докладов. Клингенберг (Klingenberg A.), 192—197 (англ.)

Заключительное слово. Герритсен (Gerritsen D. J.), 199—200 (англ., нем., франц.). Н. Коновалов

Британское химическое оборудование. 1957 г. (British Chemical Plant. 1957 edition, London, Brit. chem. plant manufacturers assoc., 402 pp. ill.) (англ.)

Адресная и справочная книга, издаваемая Британской Ассоциацией фабрикантов химического оборудования (British Chemical Plant Manufacturers Association).

Книга содержит:

1) сведения о фирмах-членах Ассоциации;

2) иллюстрированный каталог машин, аппаратов, приборов и т. п.;

3) систематизированный указатель поставщиков оборудования (на английском, французском, немецком и испанском языках). Д. Т.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Л

М

Н

C

G

H

I

J

K

L

N

O

P

Q

R

S

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 3. IV. 1958 г. Тираж 4200 (В т. ч. 700 отд. отт.) Формат бумаги $84 \times 108^1/_{16}$.
Зак. 196. Печ. л. 56,17 Бум. л. $17^1/_8$ Уч.-изд. л. 102,8

2-я тип. Издат. АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

95

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR *V. V. Serpinsky*

EDITORIAL BOARD: *D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich, D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs*

EXECUTIVE SECRETARY *N. A. Terentyeva*

CONTENTS

21

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijsky poselok, 42-8

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR